Anisotropie der charakteristischen Energieverluste an Anthracen-Einkristallen

Siebo Kunstreich

München

1971

1972

Anisotropie der charakteristischen Energieverluste an Anthracen-Einkristallen

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig - Maximilians - Universität

zu München

vorgelegt

von

Siebo Kunstreich

aus

Rotenburg/Fulda

München

Dezember 1971

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Berichterstatter: Prof.Dr.J.Brandmüller

2. Berichterstatter: Prof.Dr.W.Rollwagen

Tag der mündlichen Prüfung: 11.2.72

Inhaltsverzeichnis: Seite

1. Einleitung 1

2. Apparatives 5
   2.1. Meßprinzip 5
   2.2. Apparatur 6
   2.3. Elektronennachweis 8
   2.4. Strahlfokussierung 10
   2.5. Elektronik und Vielkanalmessung 11

3. Experimentelles, Messungen 15
   3.1. Einkristalline Anthracenschichten 15
      3.1.1. Kristallographische Daten 15
      3.1.2. Herstellung und Präparation 16
   3.2. Messung der Anisotropie der Energieverluste 17
      3.2.1. Orientierung und Kühlung der Schichten 17
      3.2.2. Meßergebnisse 18
      3.2.3. Meßgenauigkeit 19

4. Theoretisches, Deutung der Messungen 22
   4.1. Energieverluste im anisotropen Festkörper 22
      4.1.1. ε-Tensor und Normalmoden 22
      4.1.2. Anisotrope Verlustfunktion 26
      4.1.3. Modellrechnungen 28
   4.2. Anthracen-Einkristall als geordnetes Gas 33
      4.2.1. Polarisationsrichtungen der Kristallzustände 33
      4.2.2. Anisotropie der Intensitäten 34
      4.2.3. Anisotropie der Anregungsenergien 36
         4.2.3.1. ε-Tensor und Achsendispersion 37
         4.2.3.2. Energieverluste $\Delta E \leq 8.5$ eV 40
         4.2.3.3. Energieverluste $\Delta E \simeq 11$ eV 42
         4.2.3.4. Energieverluste $\Delta E > 13$ eV 43

4.2.4. Vergleich mit Messungen anderer Autoren 45
4.2.4.1. Vergleich mit optischen Messungen 45
4.2.4.2. Vergleich mit Energieverlust-Messungen 47

5. Zusammenfassung 49

6. Anhang 51
6.1. Schaltpläne 51
6.2. Rechenprogramme 52
6.3. Charaktertafeln 53

7. Literaturverzeichnis 54

1. Einleitung

Schnelle Elektronen der Energie $E_o \simeq 10^4$ eV werden beim Durchdringen dünner Festkörperschichten unelastisch gestreut, indem sie die Festkörperelektronen anregen und an sie die Energie ΔE und den Impuls $\hbar \underline{k}$ übertragen. ΔE und $\hbar \underline{k}$ äußern sich als Energieverlust (EV) und Streuwinkel der gestreuten Elektronen. Diese beiden Meßgrößen charakterisieren die Frequenz $\omega\,(\Delta E = \hbar\omega)$ und den Pseudoimpuls $\underline{k}$ der Festkörperanregung. Die Plasmatheorie des freien Elektronengases von Bohms und Pines (1) erklärt diese Verluste durch die Wechselwirkung der Strahlelektronen mit dem Elektronenkollektiv des Festkörpers, welches zu gequantelten Plasmaschwingungen, den sogenannten Plasmonen[+], angeregt wird. Für einen realen, isotropen Festkörper mit gebundenen Elektronen gilt die allgemeinere, dielektrische Theorie von Fröhlich und Pelzer (2). Danach wird das EV-Spektrum der in einen Winkel ϑ aus der Vorwärtsrichtung $\underline{k}_o$ herausgestreuten Elektronen beschrieben durch die Verlustfunktion W,

$$W(\omega, \underline{k}) \sim \frac{1}{k^2}\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{1}{k_0^2\,(\vartheta^2 + \vartheta_E^2)}\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right) \quad , \quad \vartheta_E = \frac{\Delta E}{2E_o}$$

wobei ε die komplexe Dielektrizitätskonstante $\varepsilon(\omega,\underline{k}) = \varepsilon_1(\omega,\underline{k}) + i\,\varepsilon_2(\omega,\underline{k})$ des Festkörpers ist. ε kann mittels Kramers-Kronig-Analyse aus den EV-Spektren bestimmt werden. EV-Experimente sind damit eine zu optischen Absorptions- bzw. Reflexionsmessungen komplementäre Methode, die dielektrischen Eigenschaften des Festkörpers zu bestimmen (3).

Einen besonderen Vorteil gegenüber optischen Messungen im Bereich 2 bis 30 eV bietet die EV-Methode bei der Untersuchung anisotroper Kristalle: Durch Vorgabe eines definierten Streuwinkels ϑ im Experiment kann man sowohl die Richtung, als auch den Betrag des $\underline{k}$-Vektors festlegen. Durch die Variation der $\underline{k}$-Richtung bezüglich der kristallographischen Achsen ist es möglich, unabhängig von den Kristalloberflächen die anisotropen Volumeneigenschaften zu bestimmen.

[+] Die Bezeichnung Plasmon, ursprünglich geprägt für den Fall des freien Elektronengases in Metallen, wurde später für die kollektiven, longitudinalen Anregungen gebundener Elektronen übernommen.

Als erster fand Zeppenfeld (4) an Graphit 1967 die Anisotropie der EV, d.h. die Abhängigkeit der Verlustenergie und der Verlustintensität von der $\underline{k}$-Richtung. Diese war von Ichikawa (5) und Kulik (6) unter der Annahme einer tensoriellen, effektiven Elektronenmasse theoretisch vorhergesagt worden. Andererseits berechneten Agranovich, Rukhadze (7) und Hubbard (8) die Verlustfunktion für ein anisotropes Dielektrikum als

$$W(\omega,\underline{k}) \sim \mathrm{Im}\,(k_i\,\varepsilon_{ij}\,k_j)^{-1} \quad ,$$

wobei $\varepsilon_{ij}(\omega,\underline{k})$ der das Dielektrikum charakterisierende, komplexe dielektrische Tensor ist. Ein Jahr später wurde von uns eine starke Anisotropie der EV an Anthracen gemessen (9,10), nachdem bei optischen Messungen im Energiebereich 3 bis 6 eV schon früher eine Anisotropie der Reflektivität festgestellt worden war (11,12). Obwohl Anthracen im Gegensatz zum hexagonalen Graphit (optisch einachsig) zur monoklinen Kristallklasse (optisch zweiachsig) gehört, hat die Anisotropie der EV an beiden Kristallen formale Ähnlichkeit.

In dieser Situation wurde die vorliegende Arbeit unter zwei Aspekten begonnen:

1) Anhand einer genauen Untersuchung der EV von Anthracen sollte versucht werden, die Anisotropie der Verlustenergien und - Intensitäten allgemein zu verstehen.

2) Speziell für Anthracen sollten die bis $\Delta E \lesssim 24$ eV auftretenden Verluste identifiziert werden. Dies ist von Interesse, da bisher nur 2 Kristallanregungen im Energiebereich 3 bis 6 eV als aus π-π^* - Molekülanregungen resultierende Übergänge interpretiert wurden. Die Anisotropie dieser beiden Verluste wurde als starke Davydov-Aufspaltung gedeutet (11). Bei höherenergetischen Anregungen $\Delta E > 7$ eV erwartet man das Auftreten von σ-Elektronen-Anregungen. Diese wären jedoch nicht nur in Anthracen, sondern allgemein in organischen Molekülkristallen praktisch unbekannt, da weder experimentelle noch theoretische Ergebnisse vorlagen.

Nach den ersten Messungen (13) zeigte sich bald die Grenze unserer experimentellen Möglichkeiten. Es folgte die Notwendigkeit, die Meßapparatur bezüglich ihrer Nachweisempfindlichkeit und Registriermethode entscheidend zu verbessern. Diese Maßnahmen werden in Kap. 2 beschrieben. In Kap. 3 werden die Experimente und Meßergebnisse dargestellt.

Während unserer Arbeit erschienen mehrere Veröffentlichungen, die sowohl zu dem Aspekt des allgemeinen Verständnisses der Anisotropie als auch speziell für Anthracen neue Erkenntnisse brachten.

Zu 1) :

In Übereinstimmung mit Bandberechnungen (14) und optischen Messungen (15) erklärten Tosatti (16,17) und Bassani (18) die von Zeppenfeld gemessene Anisotropie der EV an Graphit als Effekt der verschiedenen Auswahlregeln für Interbandübergänge. Cazaux (19) zeigte erstens, daß ein einfaches Oszillatormodell einen analytischen Ausdruck für $\varepsilon_{ij}(\omega)$ ergibt, welcher die Anisotropie an Graphit beschreibt, zweitens, daß die Vorstellung einer tensoriellen effektiven Elektronenmasse als Ursache für die Anisotropie der EV nicht zutrifft. Zeppenfeld (20) deutete die k-Dispersion $\varepsilon_{ij}(\omega,\underline{k})$ an Graphit. Außerdem wurde die Anisotropie der EV an anderen, optisch einachsigen Kristallen von Cazaux (19,21), Vilanove (22) und Zeppenfeld (23) untersucht. Obwohl diese Arbeiten die Anisotropie optisch einachsiger Kristalle befriedigend erklären, bedarf es erstens einer Erweiterung der Theorien auf den allgemeinen Fall optisch zweiachsiger Kristalle, zweitens einer Verallgemeinerung der Vorstellungen Tosattis bezüglich des Charakters der Festkörperanregungen. Dies wird in Kap. 4.1. dargelegt.

Zu 2) :

EV-Messungen an Anthracen und Berechnung dreier Tensorkomponenten $\varepsilon_{ij}(\omega)$ über Kramers-Kronig-Analyse wurden von Venghaus (27) veröffentlicht. Diese Ergebnisse weisen Unterschiede zu den un-

seren auf. Neue, optische Reflektivitätsmessungen von Clark (24) und Koch, Otto (25) bis $\Delta E \simeq 12$ eV ergaben in Übereinstimmung mit unseren EV-Messungen, daß die alten Interpretationen der Anisotropie von Anthracen als Davydov-Aufspaltung nicht zutreffen. Eine mikroskopische Theorie von Philpott (26) deutet die Messungen von Clark. In Kap. 4.2 interpretieren wir unsere Messungen mit der in Kap. 4.1 entwickelten, phänomenologischen Theorie im Modell eines geordneten Gases. Dieses Modell erlaubt die Identifizierung der Kristallanregungen bezüglich ihrer Symmetrien, beschreibt die gemessene Anisotropie der EV und deutet die Existenz der Achsendispersion in Anthracen. Bisher wurde in EV-Messungen noch nie eine Achsendispersion, d.h. die Abhängigkeit der dielektrischen Hauptachsen des Kristalls von der Frequenz, beobachtet. (Die Unterschiede unserer Ergebnisse zu denen von Venghaus sind u.a. darauf zurückzuführen, daß Venghaus die Achsendispersion nicht berücksichtigt). Darüberhinaus erklärt das Modell des geordneten Gases ebenfalls die optischen Messungen. Es stellt also gegenüber den komplizierten, mikroskopischen Theorien eine einfache Verständnismöglichkeit der Anisotropie von Molekülkristallen dar.

2. Apparatives

2.1. Meßprinzip

Monochromatische Elektronen der Energie E_o = 30 keV werden an einer Festkörperschicht elastisch und unelastisch gestreut. Der elastisch gestreute Anteil der Elektronen ergibt nach Durchtritt durch einkristalline Schichten das Beugungsbild der Braggreflexe mit Beugungswinkeln der Größenordnung $n \cdot 10^{-2}$ rad ($n = 0, 1, 2....$) und einer von der Apertur des Primärstrahls abhängigen Winkelverteilung um die Reflexrichtung. Der unelastisch gestreute Anteil der Elektronen ist den Braggreflexen überlagert. Er bewirkt erstens die Aufhebung der Monochromasie der Elektronen in den Beugungsreflexen und zweitens eine zusätzliche, dem unelastischen Streuprozess entsprechende Winkelverteilung um die Reflexrichtung. Überträgt ein Elektron der Energie E_o und des Impulses $\hbar \underline{k}_o$ infolge unelastischer Streuung in den Winkel ϑ die Energie ΔE an die Schicht, so folgt aus Energie- und Impulssatz für den gleichzeitig an die Schicht übertragenen Impuls $\hbar \underline{k}$ bei kleinen Streuwinkeln ϑ, ($\arctan \vartheta \ll 1$) (3):

$$k^2 = k_o^2 \left(\vartheta^2 + \vartheta_E^2 \right) \qquad (1)$$

$$\vartheta_E = \Delta E / 2E_o \qquad (2) \qquad \text{siehe Fig. 1}$$

und für die Richtung dieses Impulses:

$$\operatorname{tg} \beta = \vartheta / \vartheta_E \qquad (3)$$

Die Energieanalyse der in einen Winkel ϑ aus der elastischen Reflexrichtung $\hbar \underline{k}_o$ herausgestreuten Elektronen ergibt folglich das Spektrum der Energieverluste. Dieses enthält als "Primärlinie" den Anteil der elastisch gestreuten Elektronen der Energie E_o und als Verlustmaxima diejenigen Elektronen, die in der Schicht eine Mode der Energie ΔE und des Quasiimpulses $\hbar \underline{k}$ angeregt haben. Durch Vorgabe des Streuwinkels ϑ und des Einfallswinkels α können demnach Festkörperanregungen mit beliebiger $\underline{k}$-Richtung bezüglich der kristallographischen Achsen analysiert werden.

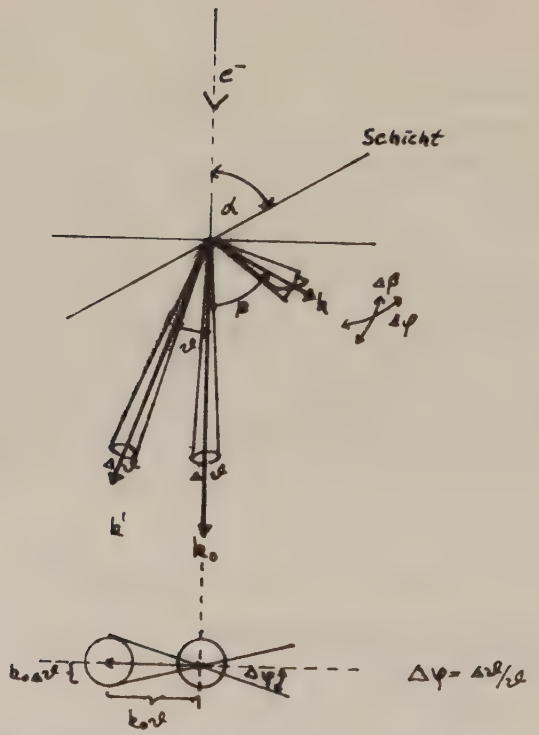
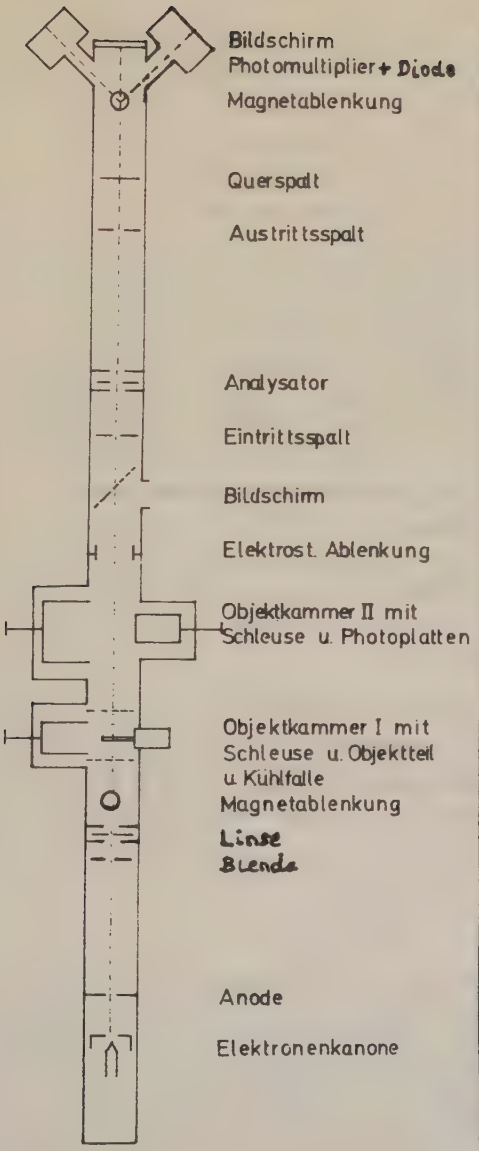


Fig.1: Die Vektoren $\underline{k}_0, \underline{k}', \underline{k}$ (α, β, ϑ in einer Ebene) und ihre Projektion auf die Ebene $\perp \underline{k}_0$.



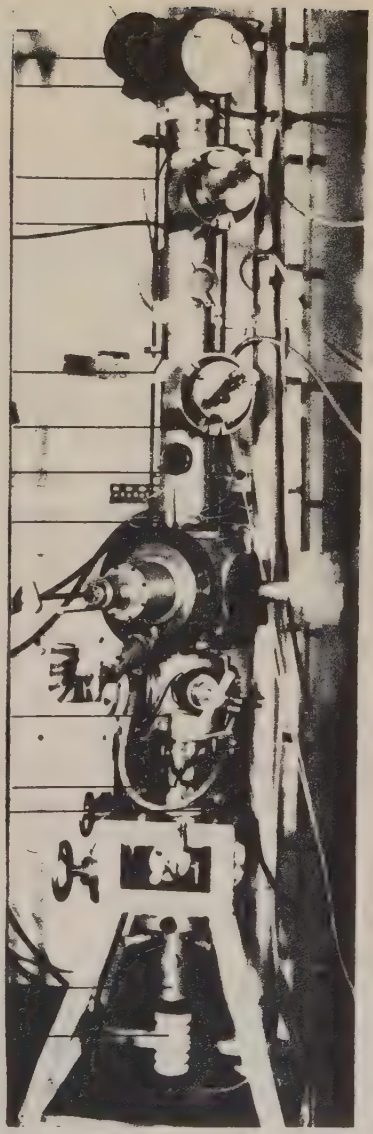


Fig.2: Aufbau der Apparatur

Zur Genauigkeit dieser Meßmethode ist folgendes zu bemerken:

a) Die Energieauflösung wird im wesentlichen durch die Energieverteilung der aus einer konventionellen Wolframkathode emittierten Elektronen begrenzt und beträgt 0.5 bis 1 eV.

b) Die Auflösung der k-Richtung $\Delta\beta$, $\Delta\varphi$ einer Anregung hängt ab von der Winkelhalbwertsbreite des Primärstrahls $\Delta\vartheta$ und der Größe des Streuwinkels ϑ, unter dem man mißt:

Die Winkelhalbwertsbreite eines Verlustes ΔE ist gegeben durch $\vartheta_E = \Delta E/2\,E_o$ (3) und beträgt einige 10^{-4} rad für Verluste $\Delta E \simeq 10$ eV. Da die apparative Winkelauflösung $\Delta\vartheta$, bedingt durch die Apertur des Primärstrahls, in der gleichen Größenordnung wie ϑ_E liegt, muß man bei möglichst großen Streuwinkeln $\vartheta > \vartheta_E$, $\vartheta > \Delta\vartheta$ messen. Aus Gl. (3) folgt für große Streuwinkel $\vartheta \gg \vartheta_E$:

- Die k-Richtung β geht gegen 90^o und wird nahezu unabhängig von ΔE innerhalb eines Spektrums.
- Die Unschärfe $\Delta\beta$ der k-Richtung, $\Delta\beta = \frac{\Delta\vartheta}{\vartheta_E}\,\omega\beta$ geht gegen 0.
- Die Unschärfe $\Delta\varphi$ der k-Richtung ist nach Fig. 1 unabhängig von ϑ_E und gegeben durch $\Delta\varphi = \Delta\vartheta/\vartheta$.

In praxi ist die Wahl von ϑ zu großen Winkeln hin begrenzt durch die Nachweisempfindlichkeit der Apparatur, da die Verlustintensität wie $1/\vartheta^2+\vartheta_E^2$ abfällt und die verfügbare Intensität des Primärstrahls umso schwächer wird, je kleiner seine Apertur bzw. je besser die Winkel-Auflösung $\Delta\vartheta$ ist.

2.2. Apparatur

Fig. 2 zeigt den Aufbau der Apparatur. Ihre Wirkungsweise ist in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben (9). Wir skizzieren sie daher nur kurz und gehen im folgenden näher ein auf Verbesserungen, die im Laufe unserer Arbeit erforderlich wurden: Aus dem in der Elektronenkanone erzeugten Strahl wird mittels einer

25 μ Blende ein Teil ausgeblendet. Die Strahlrichtung ist justierbar durch eine mechanische Justierung der Kanone, durch Magnetfelder unterhalb und elektrische Felder oberhalb der Objektkammer. Das in das Vakuum einschleusbare Objektteil I erlaubt beliebige Einstellungen der zu untersuchenden Schicht zum Elektronenstrahl durch zwei translatorische und 2 rotatorische Freiheitsgrade (Schichtneigung $\alpha_{max} = \pm 55^{o}$). Der Blendenhalter des Objektteils kann mittels flüssigem Stickstoff auf -120°C gekühlt werden. Die Objektkammer II dient als Photoschleuse. Ein mit Photoplatten bestückter Halter kann in den Strahlengang eingeschoben werden, um Elektronenbeugungsaufnahmen herzustellen. Auf einem in den Strahlengang einschwenkbaren Leuchtschirm können Strahljustierung und Elektronenbeugung beobachtet werden. Messung der EV erfolgt in dem anschließenden Möllenstedt-Analysator (28) im Kaustikstrahlengang (29) nach der Doppelspaltmethode (30), Registrierung über Leuchtschirm und Photomultiplier. Die in einen Streuwinkel ϑ zur optischen Achse unelastisch gestreuten Elektronen werden mittels einer elektrostatischen, geeichten Justierung auf den Analysator zurückgelenkt. Der Winkelspalt steht senkrecht zum Ein- und Austrittsspalt des Analysators. Die Daten waren folgende:

Druck p $\sim 10^{-5}$ Torr
Primärenergie E_o = 30 keV
Energieauflösung 0.5 bis 1 eV, typ. 0.7 eV
Winkelauflösung $\Delta\vartheta = \pm 1.5.10^{-4}$ rad
Streuwinkel ϑ, bei dem mit noch ausreichender Intensität gearbeitet werden konnte, $\vartheta = 5 \cdot 10^{-4}$ rad
resultierende k-Unschärfe $\Delta\beta$ =+2.5° - 4.5° bei ß = 79° für E=6 eV
$\Delta\beta$ =-4.5° - 8° " ß = 68° für E=12 eV
$\Delta\beta$ =+6.5° - 10° " ß = 56° für E=20 eV
$\Delta\varphi = 17^{o}$

Die unter diesen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse, publiziert 1969 und 1970 (10,13) erwiesen sich als zu ungenau, um die Anisotropie der EV ganz verstehen und die Verluste $\Delta E > 10$ eV identifizieren zu können. Es galt also, die Apparatur in folgenden 2 Punkten zu verbessern:

a) Die Nachweisempfindlichkeit der Apparatur mußte erhöht werden, um bei größeren Streuwinkeln ϑ und mit dickeren Anthracen-Schichten messen zu können. Letzteres, um die begrenzte Lebensdauer der Schichten bei Bestrahlung im Vakuum zu erhöhen.

b) Kurzzeitige Strahldejustierungen durch magnetische Störfelder bewirkten falsche Strukturen in den Spektren, da die Registrierung eines Spektrums von 0 bis 30 eV etwa 2 min dauerte. Die Zeitkonstante und damit die Zeit der Registrierung konnte aber wegen der begrenzten Lebensdauer der Schichten nicht erhöht werden.
Folglich mußten die Spektren in der repetierenden Weise eines Oszillographen aufgenommen werden mit Frequenzen, die groß gegen die Strahlschwankungsfrequenzen sind. Die Information eines jeden Durchlaufs mußte gespeichert und zu der schon erhaltenen addiert werden.
Beide Forderungen konnten, wie wir im folgenden beschreiben werden, erfüllt werden:

2.3 Elektronennachweis

Die konventionelle Methode des Elektronennachweises mit Leuchtschirm und Photomultiplier (PM) in analoger Form, bei der der PM-Strom proportional der Elektronenintensität ist, hat den Nachteil, daß bei kleinen Intensitäten das Elektronensignal im Rauschen (Dunkelstrom) des PM untergeht. Abhilfe kann durch digitale Messung geschaffen werden, indem man die Elektronen einzeln als Ladungsimpulse am PM registriert. Dies setzt voraus, daß die Höhe der Signalimpulse wesentlich über der der Rauschimpulse liegt, um das Rauschen durch einen Diskriminator vom Signal abtrennen zu können. Die Signalimpulshöhe hängt im wesentlichen von der Ausbeute des Leuchtschirms ab. Versuche mit verschiedenen Leuchtschirmen oder Scintillationszählern führten zu keinem Ergebnis, da bei einer Energie von 30 keV die Ausbeute, d.h. die Anzahl der Photonen pro einfallendes Elektron, zu gering ist. Andererseits ist die Elektronenenergie zu hoch,

um offene PM's oder Channeltrons zu benutzen. Schließlich erwies sich als guter Detektor in diesem Energiebereich ein Si-Halbleiter-Oberflächendetektor (Philips Surface-Barrier-Detector BPY 52). Einfallende Elektronen erzeugen in der in Sperrichtung vorgespannten Si-Oberflächendiode Elektron-Loch-Paare, welche als Ladungsimpulse registriert werden. Die Höhe der Ladungsimpulse ist proportional der Energie der einfallenden Teilchen. Die Impulse werden in einem ladungsempfindlichen Vorverstärker (Frieseke + Hoepfner FHT 640F) und anschließendem Hauptverstärker mit einstellbarer Zeitkonstante (Berthold LB 2251) verstärkt und geformt, in einem Impulshöhenanalysator (LB 2251) vom Rauschen abgetrennt und mit einem Zähler oder Ratemeter (LB 2232) registriert.

Fig. 3 zeigt die Impulshöhenverteilung von 30 keV Elektronen bei ungekühlter und gekühlter Diode. Bei praktisch quantitativem Diskriminieren des Rauschens (bis auf $\triangleq$ 1 Imp./sec) erhält man bei ungekühlter Diode etwa 90 %, bei gekühlter Diode etwa 100 % der Signalimpulse. Die Diode ist in thermischem Kontakt mit der Apparatur eingebaut, wird von einer Kühlfalle umgeben und ist mit dieser durch ein Cu-Kabel verbunden. Die Kühlung auf etwa $-40^{\circ}C$ erfolgt über den Temperaturgradienten der Strecke Kühlfalle, Cu-Kabel, Diode, Apparatur.

Die Registrierung mittels Leuchtschirm und PM wurde beibehalten. Der Elektronenstrahl wird durch ein umschaltbares, elektronisch stabilisiertes Magnetfeld entweder auf den Leuchtschirm oder auf die Diode abgelenkt.

Vergleichende Messungen des PM-Stromes, der Zählrate der Diode und des absoluten Strahlstromes (mittels in den Strahl einschwenkbaren Auffängers) als Funktion der Strahlintensität ergaben folgendes:

a) Trägt man den PM-Strom gegen die Zählrate der Diode auf, so erhält man bis zu Zählraten von etwa 50 kHz eine Gerade (Fig. 4). Bei größeren Intensitäten ist die Zählrate der Diode

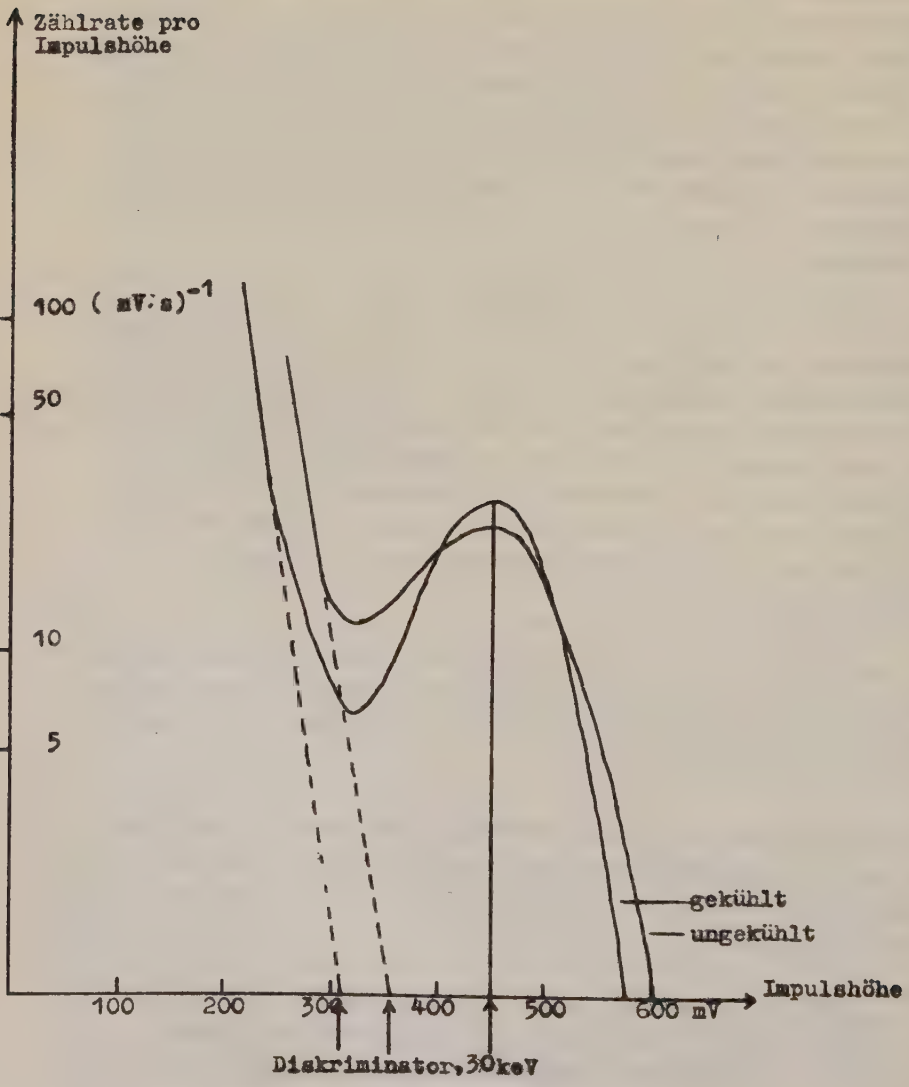


Fig.3: Impulshöhenverteilung der Diodenimpulse.

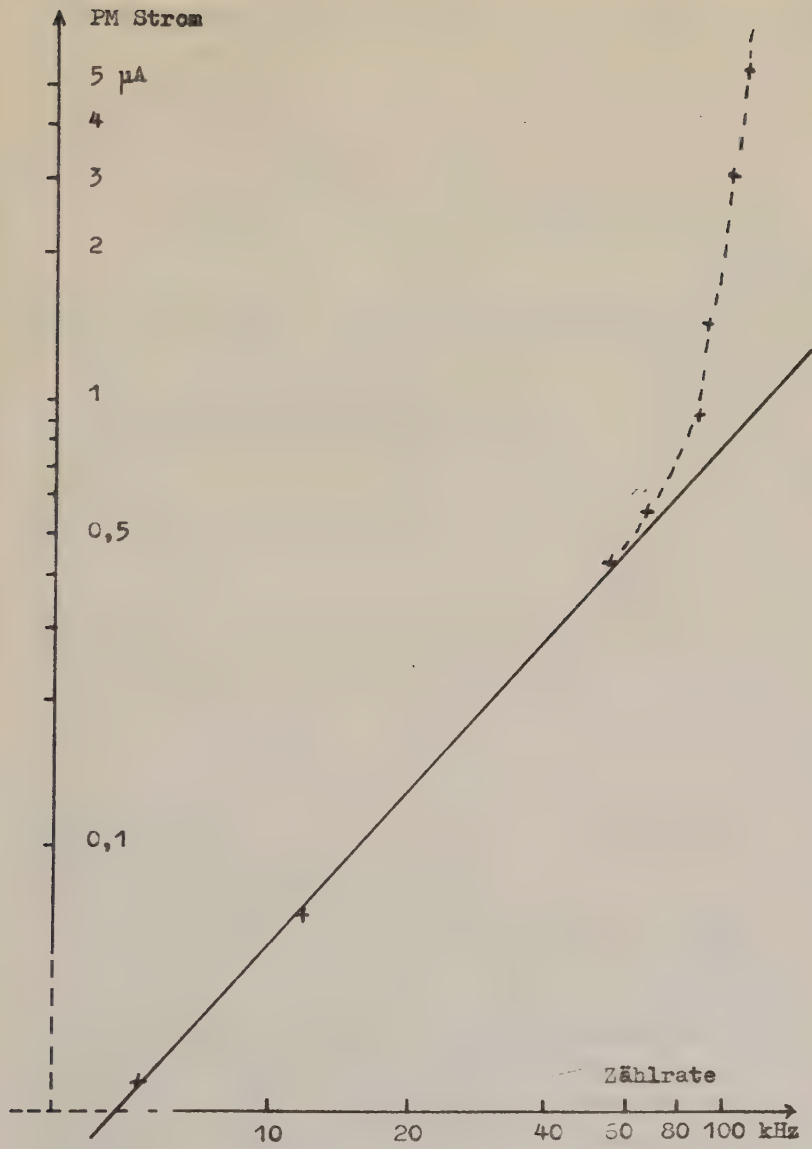


Fig.4: Linearität der Diode, Photomultiplierstrom = f(Zählrate der Diode).

nicht mehr proportional der Elektronenintensität. Die Diode "verstopft".

b) Die Grenze der Nachweisempfindlichkeit mittels PM liegt bei Signalströmen von etwa $4 \cdot 10^{-9}$ A. Dies entspricht einer Zählrate von $\sim$ 600 Hz. Zählraten von unter 100 Hz sind jedoch noch ausreichend für eine Messung mit Diode. Dies ergibt eine Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit um etwa eine Größenordnung.

c) Der Vergleich von Zählrate und absolutem Strahlstrom am Auffänger ergibt eine absolute Ausbeute der Diode von $\sim$ 30 % (Genauere Angaben sind ohne größeren experimentellen Aufwand nicht möglich, da der Auffängerstrom 10^{-13} bis 10^{-14} A betrug). Das heißt, daß etwa jedes dritte Elektron nachgewiesen wird.

2.4. Strahlfokussierung

Die primäre Intensität des Elektronenstrahls hängt von der Heizung der Kathode, dem Potential des Wehneltzylinders und der Aperturblende ab. Zu starke Heizung der Kathode bewirkt eine Vergrößerung der Energiehalbwertsbreite der thermisch emittierten Elektronen, verschlechtert also die Energieauflösung der Apparatur. Die durch das Potential des Wehneltzylinders regelbare Strahlstromstärke ist nach oben durch die Tatsache begrenzt, daß sich ab einer gewissen Stromstärke ein sogenannter "Hohlstrahl" (31) ausbildet. Eine Erhöhung der Intensität durch eine größere Aperturblende schließlich führt zu einer schlechteren Winkelauflösung (25 μ - Blende ergab $\Delta\vartheta = \pm 1.5 \cdot 10^{-4}$ rad). Es bot sich an, das Verhältnis von Primärintensität zu Winkelauflösung durch eine Strahlfokussierung zu verbessern. Eine elektrostatische Linse wurde zwischen Kanone und Aperturblende eingefügt. Sie besteht aus einer auf etwa -10 kV (Apparatur als Bezugspunkt) liegenden, kreisförmigen Mittelelektrode zwischen zwei auf Apparaturpotential liegenden Elektroden und bildet die

Strahlquelle auf den Eintrittsspalt des Analysators ab. Eine Aperturblende von 100 μ Ø begrenzt den maximalen Öffnungswinkel, unter dem die Elektronen in den Analysator einfallen. Diese Anordnung ergibt bei einer typischen Justierung der übrigen Parameter folgende Daten:

100 μ Blende: Linse geerdet: Primärintensität = 0.84 Skt
Winkel HWB $\Delta\vartheta$ = 4.2 · 10^{-4} rad

Linse unter Spannung: Primärintensität = 12 Skt
Winkel-HWB $\Delta\vartheta$ = 1.5 · 10^{-4} rad

Das Verhältnis Primärintensität zu Winkelauflösung wurde also um einen Faktor 40 verbessert!

2.5. Elektronik und Vielkanalmessung

Wie bereits in Kap. 2.2. dargelegt, galt es, die langsame Registrierung der Spektren durch eine repetierende, schnelle und gleichzeitig speichernde Methode zu ersetzen. Dabei sollte die Repetierfrequenz groß gegen die statistischen Strahlschwankungsfrequenzen gewählt werden, damit diese Schwankungen nicht mehr wie bisher an einer Stelle des Spektrums falsche Strukturen vortäuschen, sondern sich über viele Spektren verteilen und somit herausmitteln.

Das dispergierende Element des Möllenstedt-Analysators ist die Mittelelektrode, welche leicht positiv gegen die Kathode der Elektronenkanone angespannt ist, also auf - 30 kV liegt. Man fährt das EV Spektrum am Austrittsspalt des Analysators vorbei, indem man die Spannung der Mittelelektrode variiert. Geschieht dies linear mit der Zeit in Form eines Sägezahns und registriert man die Intensität der durch den Austrittsspalt tretenden Elektronen als Funktion der Zeit, so erhält man ein EV-Spektrum I = f(t), dessen Abszisse direkt in eV-Verlustenergie geeicht werden kann. Die Sägezahnspannung der Mittelelektrode wurde an einem Wendelpotentiometer mit 10 Umdrehungen abgegriffen, welches von einem Synchronmotor angetrieben wurde. Die Registrierung der Elektronenintensität hinter dem Austrittsspalt erfolgte über Leuchtschirm, PM und y-t-Schreiber.

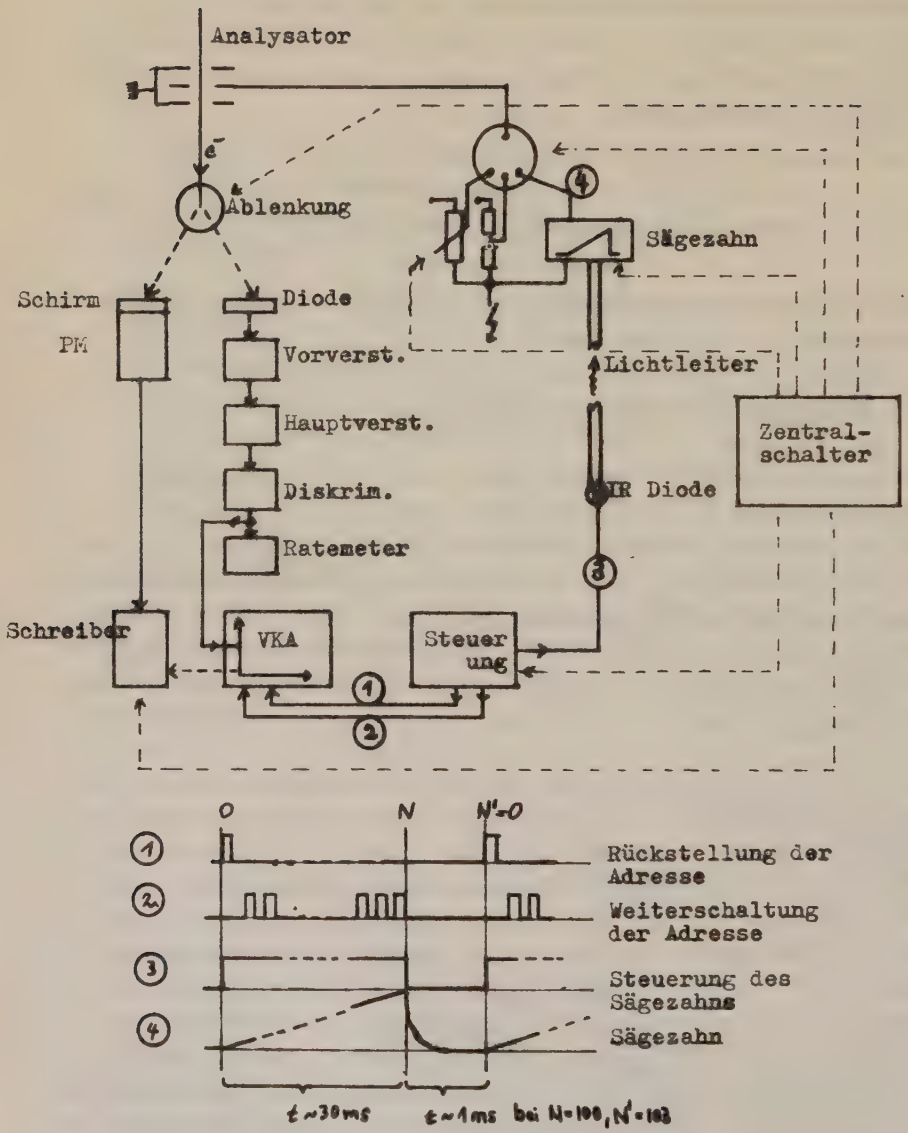


Fig.5: Blockschaltbild und Steuerprinzip.

Die Strahlschwankungen liegen im Bereich 10^{-1} bis 1 Hz. Daher legten wir die Repetierfrequenz auf 35 Hz fest. Die Möglichkeit eines schnellen Elektronennachweises ist bereits durch das Zählen mit der Diode gegeben.

Das langsame Wendelpotentiometer wird durch einen elektronischen Sägezahngenerator +) ersetzt, der Sägezahnspannungen einstellbarer Höhe (max. 50 V) und praktisch beliebiger Frequenz erzeugt. Die Registrierung und Speicherung der Signalimpulse erfolgt in einem Vielkanalanalysator (VKA) (FHT 402 B) im "multiscaling"-Betrieb. Eine zentrale Steuereinheit +) regelt den zeitlich synchronen Ablauf sämtlicher Vorgänge (Fig. 5). Sie besteht im wesentlichen aus einem Rechteckimpulsgenerator mit regelbarer Frequenz und zwei gekoppelten 3-Dekaden-Kreiszählern mit Vorwahl. Der Impulsgenerator legt die Zeiteinheit bzw. Taktfrequenz fest (3,5 kHz). Mit den beiden Dekadenzählern können 2 Zahlen N, N', ($0 < N < N' \leq 999$) vorgewählt werden. Die Zähler zählen die Taktimpulse. Sie beginnen gleichzeitig bei 0, geben Steuersignale bei N und N' ab, welche weiterverarbeitet werden, und stellen sich bei Erreichen von N' beide wieder auf 0, wonach ein neuer Zyklus beginnt.

Ein Registrierzyklus eines Spektrums mit N Kanälen (die Kanalzahl des VKA entspricht der Verlustenergie, der Inhalt eines Kanals der Verlustintensität) erfolgt folgendermaßen (Fig. 5):

- Zählerstand 0:

  Signal (1) stellt den VKA auf Kanal 0 und bereitet ihn auf einen Meßzyklus vor.
  Signal (3) steuert über eine IR-Lichtdiode und einen Plexiglasstab (als Lichtleiter und Isolator) den auf 30 kV liegenden Sägezahngenerator über einen Phototransistor an.

- Zählerstand 1, 2, 3 ...

  Die Sägezahnspannung am Analysator fährt das Spektrum am Austrittsspalt vorbei.

+ Schaltbilder siehe Anhang.

Signal (2) steuert mit der Taktfrequenz die Kanäle 1,2,3... das VKA an, in die die Signalimpulse eingezählt werden.

- Zählerstand N:

  Signal (3) schaltet den Sägezahngenerator ab.

- Zählerstand von N bis N' :

  Kurze Pause, da der Sägezahn nicht ∞ steil abfällt. Signal (2) ergibt keine weiteren Taktimpulse, der VKA bleibt auf Kanal N stehen.

- Zählerstand N' = O:

  Beginn eines neuen Zyklus.

Der VKA arbeitet addierend. Während der Öffnungszeit eines Kanals werden die ankommenden Signalimpulse gezählt und nach Schließen des Kanals zu dem schon bestehenden Kanalinhalt addiert. Der aktuelle Inhalt der Kanäle wird in analoger Form auf einem Sichtgerät (FHT 401A) angezeigt. Dabei stellt die Ordinate den Kanalinhalt, die Abszisse die Kanalzahl dar. Man kann während der Messung das "Hochwachsen" eines Spektrums auf dem Sichtgerät beobachten und die mittlere Intensität auf dem Ratemeter kontrollieren. Die Ausgabe eines Spektrums nach Ende der Messung erfolgt, indem im 1 Hz-Takt Kanal für Kanal aufgerufen und dessen Inhalt als proportionale Spannung auf einen y - t Schreiber gegeben wird.
Um eine einfache Bedienung der Apparatur während des Betriebes zu gewährleisten, wurden sämtliche Umschaltvorgänge in einem "Zentralschalter" zusammengefaßt. Dieser besteht aus 12 gekoppelten Schaltkreisen mit je 5 Stellungen, davon 6 Kreise auf Hochspannung und 6 Kreise auf Erdpotential. Er hat folgende Funktionen (Fig. 5):

	Funktion auf Hochspannung	Funktion auf Erde
- Stellung 0 Aus	Alle Funktionen aus	
- Stellung 1 (Messen mit PM Signal auf Schreiber)	Mittelelektr. auf Helipot Spannung an Helipot	Strahl auf Leuchtschirm Helipotantrieb ein Schreiber ein
- Stellung 2 (Justieren auf PM Signal auf Schreiber)	Mittelelektrode an statische Spannung	Strahl auf Leuchtschirm
- Stellung 3 (Justieren auf Diode Signal auf Ratemeter)	"	Strahl auf Diode
- Stellung 4 (Messen mit VKA Sign.auf VKA +Ratem.	Mittelelektrode an Sägezahn Versorgungsspannungen am Sägezahn	Strahl auf Diode Steuereinheit ein

Fig. 6 zeigt als Beispiel für den Unterschied zwischen alter und neuer Meßmethode zwei Al-Verlustspektren. Sie wurden unter gleichen Bedingungen bei gleichlanger Meßzeit aufgenommen. Die Primärintensität des Elektronenstrahls wurde so gering eingestellt, daß der 15 eV-Volumen-Verlust bei Messung mit Leuchtschirm und Photomultiplier auf dem empfindlichsten Bereich gerade noch über dem Rauschen lag (Spektrum 1). Spektrum 2 zeigt die Messung mit Diode + VKA. Neben dem 15 eV-Volumenverlust ist der 6.5 eV-Oberflächenverlust noch klar zu erkennen.

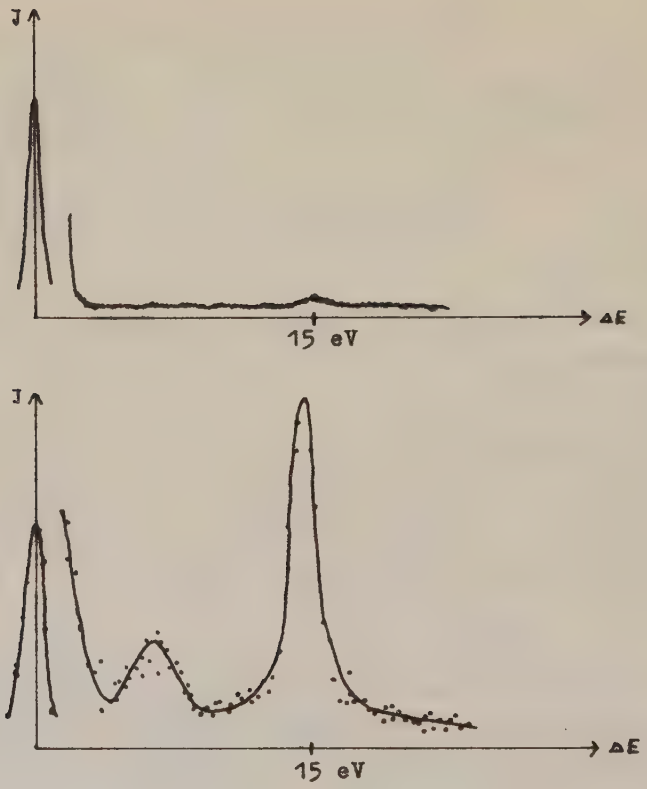


Fig.6: Aluminium Verlustspektren, aufgenommen unter gleichen Bedingungen mit Leuchtschirm+Photomultiplier und mit Diode.

3. Experimentelles, Messungen

3.1. Einkristalline Anthracenschichten

3.1.1. Kristallographische Daten

Anthracen, $C_{14}H_{10}$, kristallisiert in durchsichtigen, stark doppelbrechenden Kristallen der Raumgruppe C_{2h}^5 (andere Notierung: $P_{21/a}$). Die kristallographischen Achsen a und c stehen beide senkrecht auf b und schließen untereinander den Winkel $\beta = 124^\circ 42'$ ein (Fig. 7). In einmolekularen, zur a b - Ebene (001) parallelen Schichten, liegen schachbrettartig die Anthracenmoleküle verteilt. Sie nehmen abwechselnd Schrägstellungen spiegelbildlich zu (010) ein (Fig. 8). Die b-Achse ist zweizählige Drehachse, die ac Ebene (1o1) Symmetrieebene. Die Einheitszelle enthält zwei Moleküle. Anthracen-Kristalle sind parallel zur (001) Ebene leicht spaltbar, die Richtung der c-Achse ist eine Richtung kleinster zwischenmolekularer Kräfte. Die Gitterdaten sind folgende (32):

Achsen der Einheitszelle: $a = 8.561$ Å
$b = 6.036$ Å
$c = 11.163$ Å.

Winkel (c,a): $\beta = 124^\circ 42'$

Volumen der Einheitszelle: $v = 474.2$ Å^3

Die Richtungscosinus der Hauptträgheitsachsen L,M,N bezüglich der orthogonalen Achsen a,b, c' (c' $\perp$ a,b) sind:

Achse L : -0.4960, - 0.1248, + 0.8593
Achse M : -0.3234, - 0.8919, - 0.3162
Achse N : +0.8059, - 0.4347, + 0.4020

Die reziproken Gitterdaten sind: $a_r = 1/a \cdot \sin\beta = 0.142$ Å^{-1}
$b_r = 1/b = 0.166$ Å^{-1}
$c_r = 1/c \cdot \sin\beta = 0.1o8$ Å^{-1}
Winkel $(a_r, c_r) = \beta_r = 55^\circ 18'$
$\alpha_r = \gamma_r = 90^\circ$

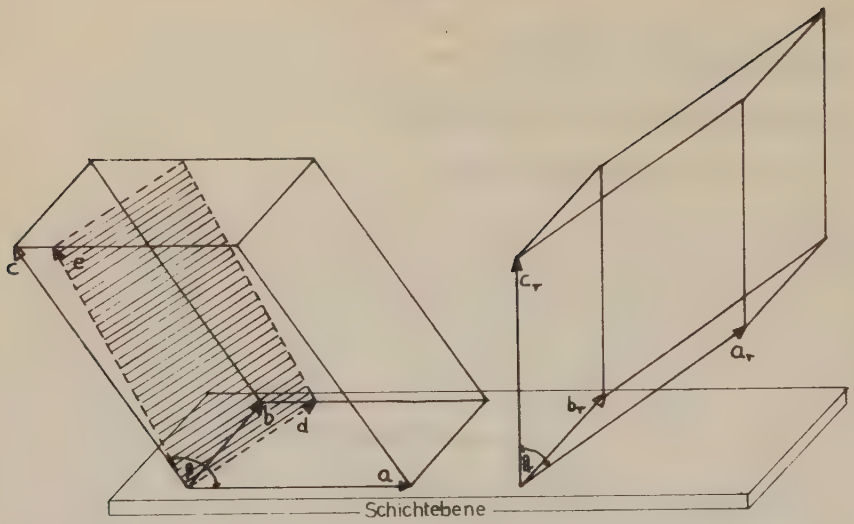


Fig.7: Einheitszelle im Raumgitter (mit Molekülebene ed) und im reziproken Gitter.

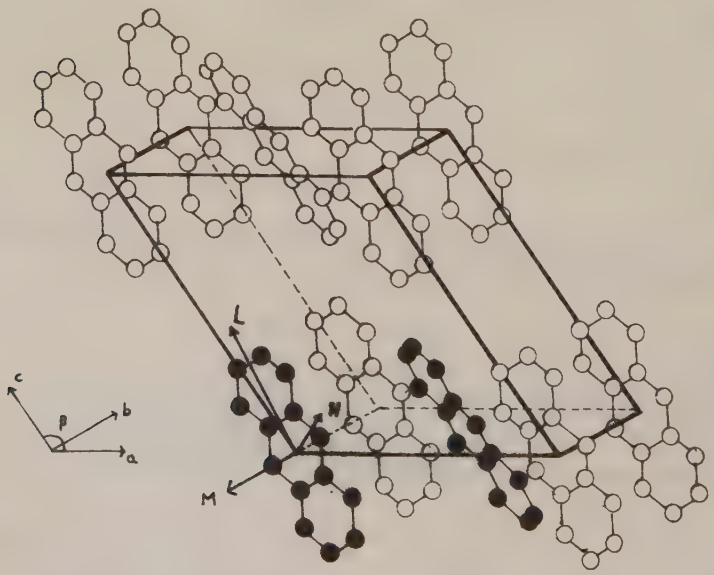


Fig.8: Lage der Moleküle in der Einheitszelle.

3.1.2. Herstellung und Präparation

Anthracen rein p.A. der Firma Merck wird in einem mit einem Uhrglas bedeckten Keramiktiegel langsam bis zur Schmelze erhitzt. Nach erschütterungsfreier Abkühlung befindet sich grob rekristallisiertes Anthracen am Boden des Tiegels. Die Tiegelwände und das Uhrglas dagegen sind bedeckt mit in den Tiegel hineinragenden, dünnen Schichten, wovon viele eine oder mehrere Interferenzfarben zeigen. Ein Vergleich mit Farben dünner Plättchen ergibt Schichtdicken von einigen 10^3 Å. Man erhält Schichten mit einer Fläche von durchschnittlich 10 mm^2. Da Anthracen chemisch recht stabil ist und unzersetzt verdampft (33), wurde auf ein Schmelzen unter Schutzatmosphäre verzichtet. Die nach ihren Interferenzfarben geeignet erscheinenden Schichten werden mit einer feinen Pinzette dem Tiegel entnommen, auf einer Wasseroberfläche (aqua dest.) zum Schwimmen gebracht und von dort auf Kupferblenden (5 mm Ø, 0.3 mm Dicke, 0.5 mm Loch) aufgezogen. Die Elektronenbeugung an diesen Schichten erweist sie als einkristallin. Die Analyse der Reflexbilder (9) ergibt innerhalb der Fehlergrenzen quantitative Übereinstimmung mit den oben zitierten, kristallographischen Daten, die kristallographischen Achsen a und b liegen in der Schichtebene.

3.2. Messung der Anisotropie der Energieverluste

Monokline Kristalle sind optisch zweiachsige Kristalle, die 3 Hauptachsenkomponenten des den Kristall beschreibenden dielektrischen Tensors sind verschieden. Aufgrund der Symmetrieeigenschaften des Kristalls fällt eine Hauptachse, y, mit der 2-zähligen kristallographischen b-Achse zusammen (34). Die beiden anderen Hauptachsen x,z liegen folglich in der kristallographischen a-c-Ebene. Ihre Lage ist zunächst unbekannt und kann i.A. eine Funktion der Frequenz sein (Achsendispersion). Um eine vollständige Information der Anisotropie zu erhalten, muß man also alle Richtungen in der a-c-Ebene und die b-Richtungen des

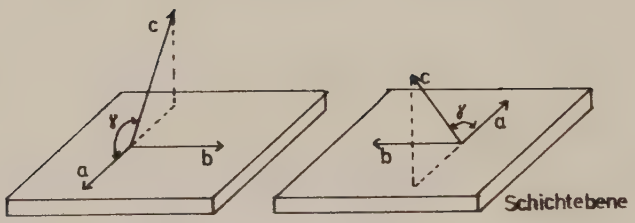


Fig.9: Mögliche Lagen der Kristallachsen bei vorgegebener b-Richtung.

Kristalls vermessen. Das heißt, man muß nach der in Abschnitt 2.1. erklärten Methode Spektren mit $\underline{k}$-Richtungen der Verluste in der a-c-Ebene und parallel zur b-Achse aufnehmen.

3.2.1. Orientierung und Kühlung der Schichten

Die Richtung $\underline{k}_o$ und die Winkelebene $\underline{k}_o\underline{k}'\underline{k}$ in Fig. (1) sind durch den Elektronenstrahl und die Geometrie des Analysators vorgegeben. Der Streuwinkel ϑ, unter dem man mißt, legt die Richtung ß des $\underline{k}$-Vektors der Verluste bezüglich des apparativen Koordinatensystems fest. Um verschiedene Richtungen des Kristalls zu vermessen, bleibt als Variable die Orientierung der Schicht, d.h. die Lage der kristallographischen Achsen bezüglich des obigen Koordinatensystems. Mit Hilfe eines polarometrischen Verfahrens, beschrieben in (9), können die Schichten in dem Blendenhalter so vorjustiert werden, daß die kristallographischen a- oder b-Achse nach Einbringen der Schicht im Vakuum parallel zur Winkelebene der Apparatur liegt. Die Unterscheidung zwischen den beiden noch möglichen, in Fig. 9 dargestellten Lagen der Kristallachsen bei vorgegebener b-Richtung wird durch das Wiedererkennen bekannter Elektronenbeugungsdiagramme getroffen. Von der dann bekannten Lage ausgehend kann man beliebig andere Orientierungen am Objekthalter einjustieren.

Anthracen besitzt einen sehr hohen Dampfdruck von etwa 10^{-5} Torr bei Zimmertemperatur (35). Daher sublimieren die Schichten im Hochvakuum weg. Durch die Erhitzung der Schichten bei Bestrahlung wird dieser Prozess noch beschleunigt. Der Blendenhalter wird daher gekühlt, die Kupferblende mit Schicht liegt so in dem Blendenhalter, daß sich die Schicht zwischen Blende und Blendenhalter befindet.

Man geht folgendermaßen vor: Zunächst wird der ungekühlte Blendenhalter in das Hochvakuum eingeschleust. Die Schicht wird durchstrahlt und die Abnahme ihrer Dicke am Leuchtschirm über das Verhältnis der Intensitäten von Beugungsreflexen und Untergrund beobachtet. Nach Erreichen der zum Messen günstigen Schicht-

Fig.10 a:

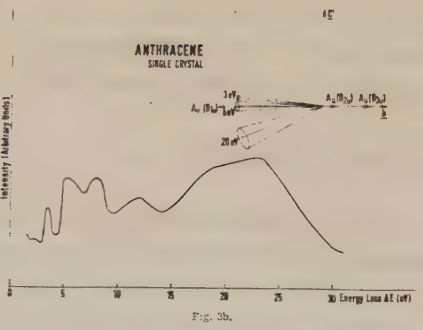


Fig. 3b.

Fig.10 b:

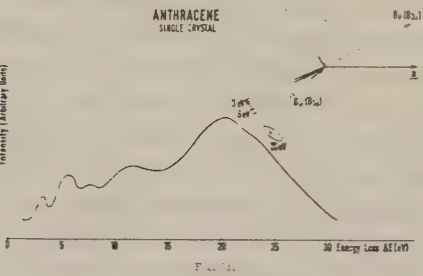


Fig. 3a.

Fig.10 c:

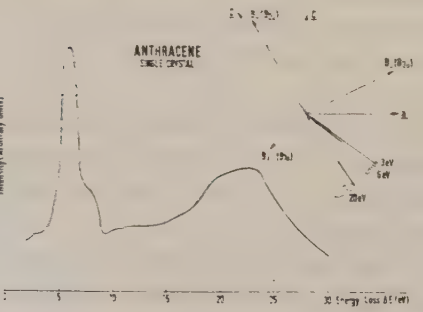


Fig.10: EV Spektren von Anthracen Einkristallen(10). Die Lage und Schärfe der k-Richtung wird durch die Kegel angezeigt.

dicke wird der Blendenhalter auf - 140°C gekühlt und die Schicht anschließend in die gewünschte Lage zum Elektronenstrahl justiert. Während der Messung muß von Zeit zu Zeit der Zustand der Schicht über die Beugungsreflexe auf dem Leuchtschirm kontrolliert werden.

3.2.2. Meßergebnisse

Die ersten Messergebnisse mit noch nicht verbesserter Apparatur sind in Fig. 10 a,b,c dargestellt (10,13). Sie wurden unter einem Streuwinkel $\vartheta = 5.5 \cdot 10^{-4}$ rad bei $\Delta\vartheta = 3 \cdot 10^{-4}$ rad aufgenommen und stellen die Mittelung aus jeweils etwa 10 Spektren dar. In den Figuren werden die $\underline{k}$-Richtungen der Verluste bezüglich der kristallographischen Achsen als Funktion ihrer Energie durch die Kegelachsen, die jeweilige $\underline{k}$-Unschärfe $\Delta\beta$ (bedingt durch die endliche Winkelauflösung $\Delta\vartheta$) durch die Kegelmäntel angegeben. Allen Spektren gemeinsam ist eine breite Verluststruktur um 20 eV. Der 3.3 eV Verlust erscheint für $k \sim \| b$ (Fig. 10a) am stärksten, der 6.2 eV-Verlust für $k \sim \| c$ (Fig. 10c). Die Verlustintensität um 6 eV als Funktion der $\underline{k}$-Richtung in der a-c-Ebene ist in Fig. 11 dargestellt. Dabei wurde die Verlusthöhe auf die Verlusthöhe des 20-23 eV-Verlustes normiert. Normierung der Verlustintensität bezüglich der Primärlinie (nicht dargestellt in den Spektren) ist nicht möglich, da die Schichtdicken unbekannt sind. Sie können wegen der langsamen Sublimation während der Messung nicht bestimmt werden.

Diese Messungen erlauben, wie wir im nächsten Kapitel zeigen werden, die Indentifizierung der 3.3 und 6.2 eV Verluste und zeigen (Fig. 11) die Lage der dielektrischen Hauptachsen bei $\Delta E \simeq 6$ eV in der a-c-Ebene an. Für die Identifizierung der übrigen Verluste und die Darstellung der Verlustenergien als Funktion der $\underline{k}$-Richtung ist die Meßgenauigkeit nicht ausreichend. Erst der Umbau der Apparatur und Messungen unter einem Streuwinkel $\vartheta = 1.2 \cdot 10^{-3}$ rad erlaubten die Klärung dieser Frage.

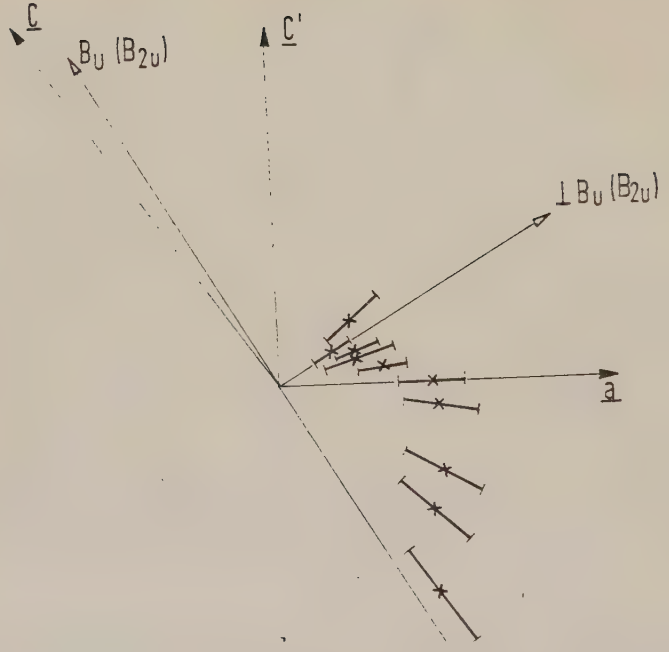


Fig. 11: Polardiagramm der normierten Verlustintensitäten ΔE = 5 bis 6 eV für verschiedene $\underline{k}$-Richtungen in der ac-Ebene.

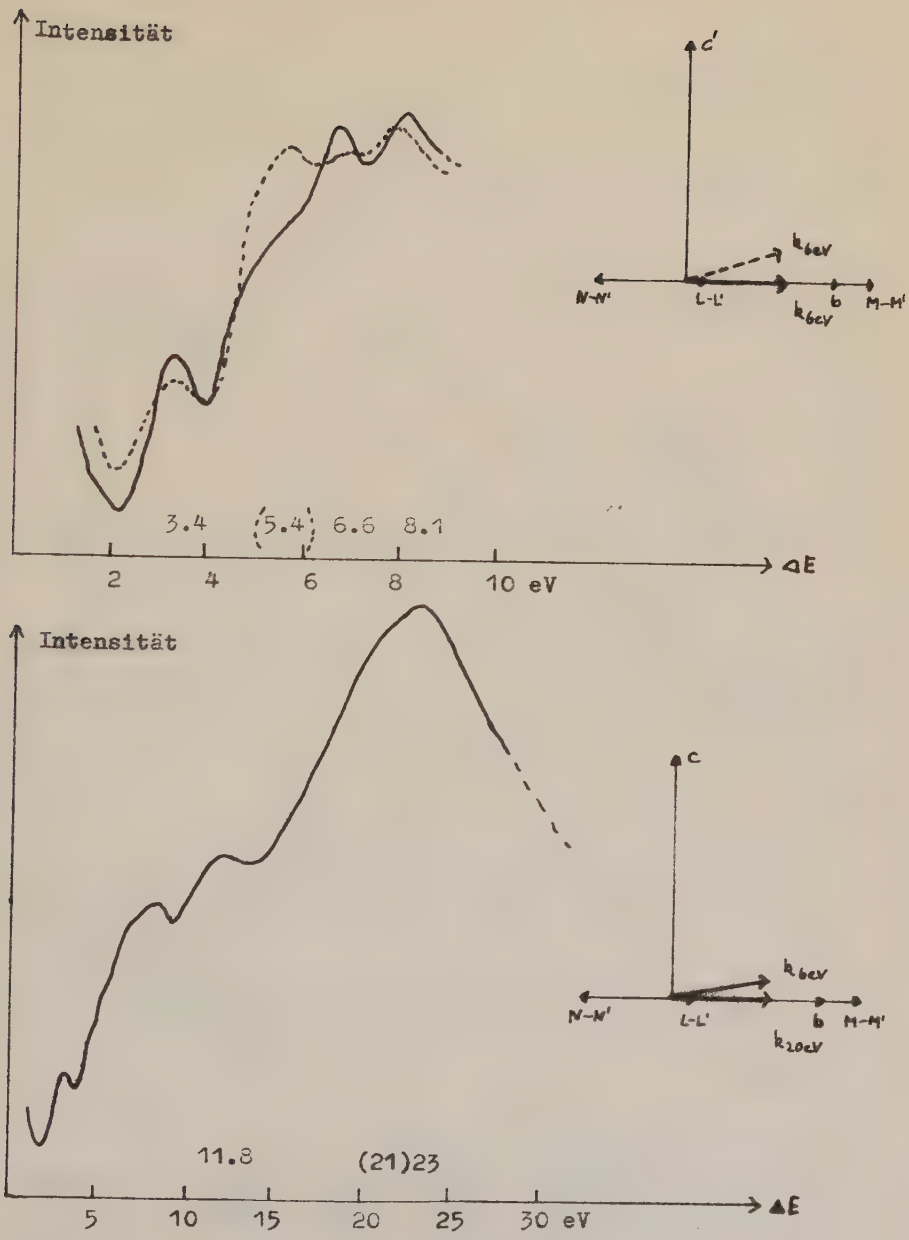
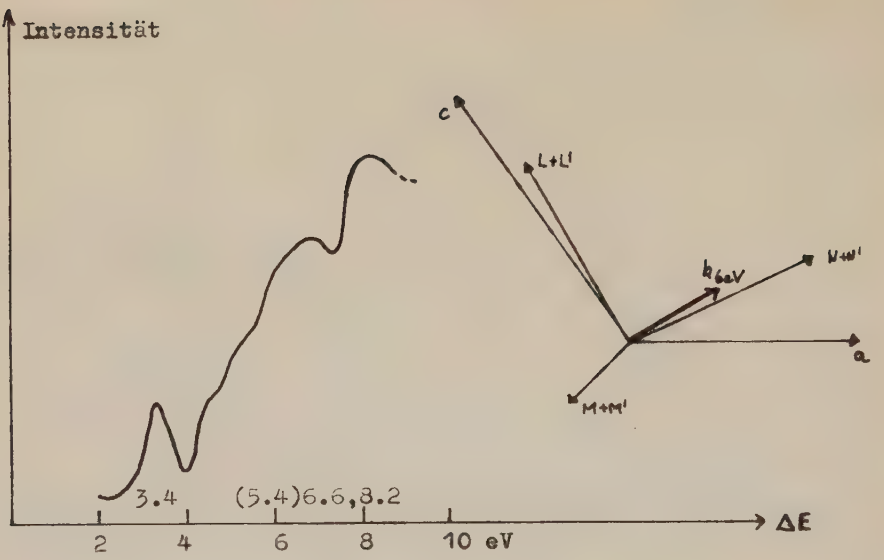


Fig.12: EV Spektrum für Anregungsrichtung k∥b Achse.



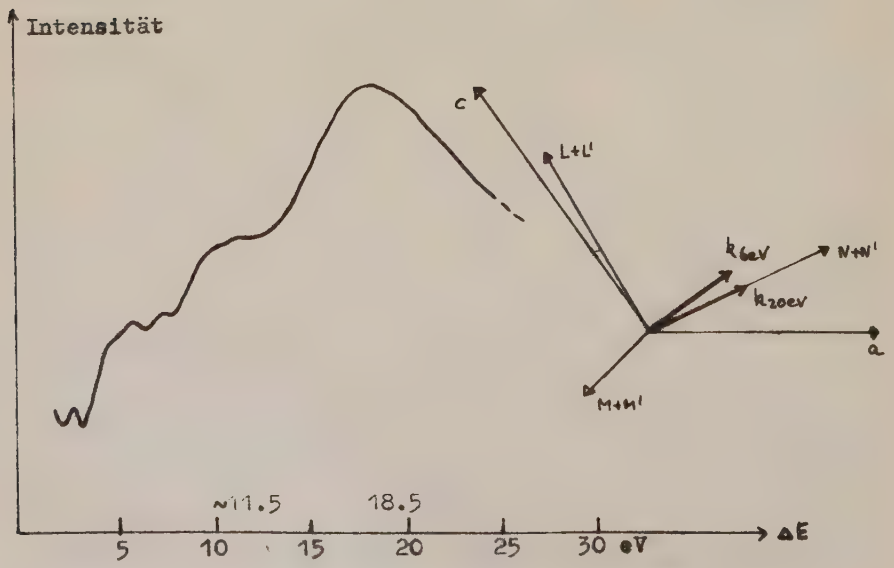


Fig.13: EV Spektrum für Anregungsrichtung k1L+L'.

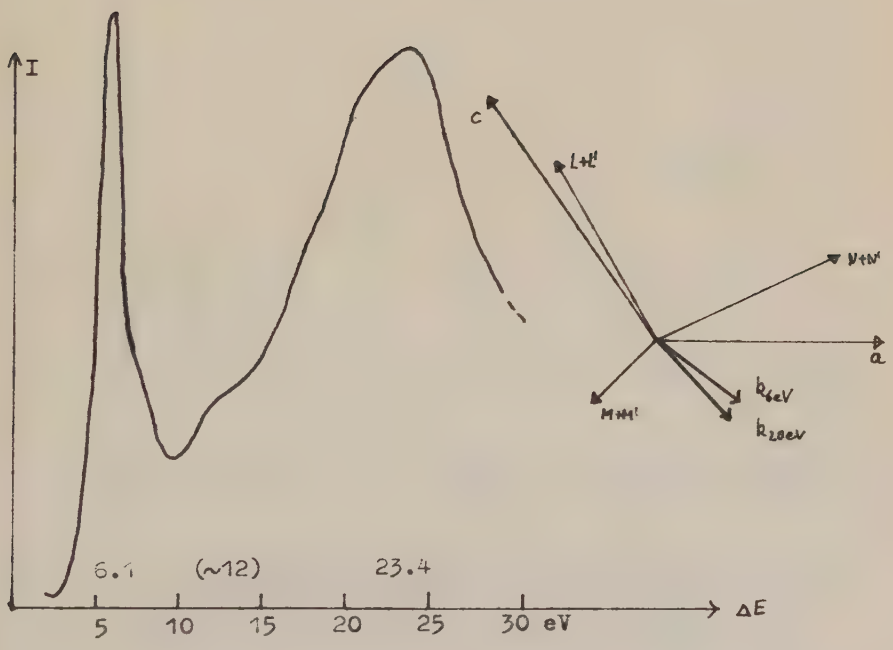


Fig.14: EV Spektrum für Anregungsrichtung $\underline{k} \parallel L+L'$.
(Winkel(k_{20eV},a)=-47°)

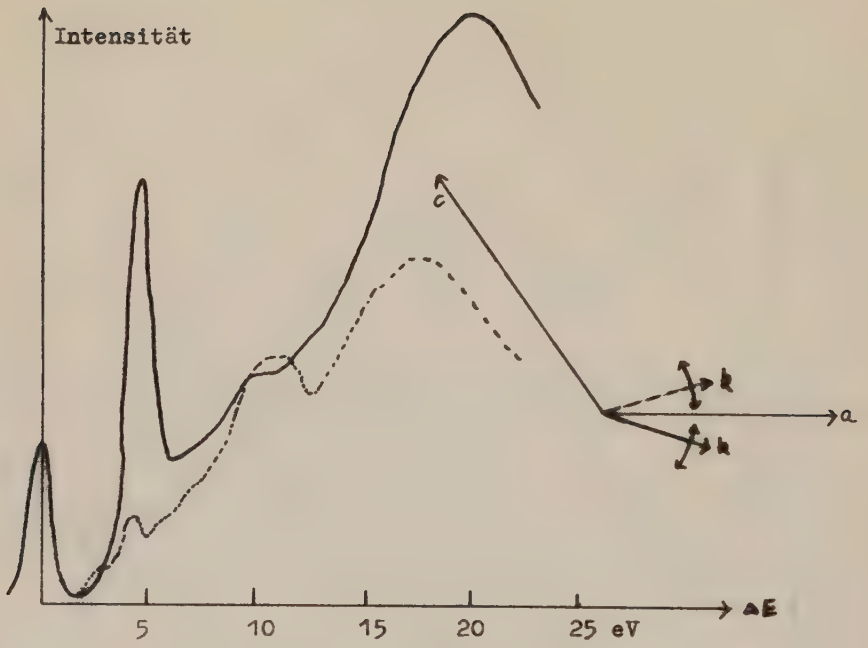


Fig.15: Zwei EV Spektren, aufgenommen bei gleicher Schichtdicke einer Schicht. (Primärlinie angepaßt; schlechte Auflösung, um hohe Intensität und damit kurze Meßzeit zu erhalten)

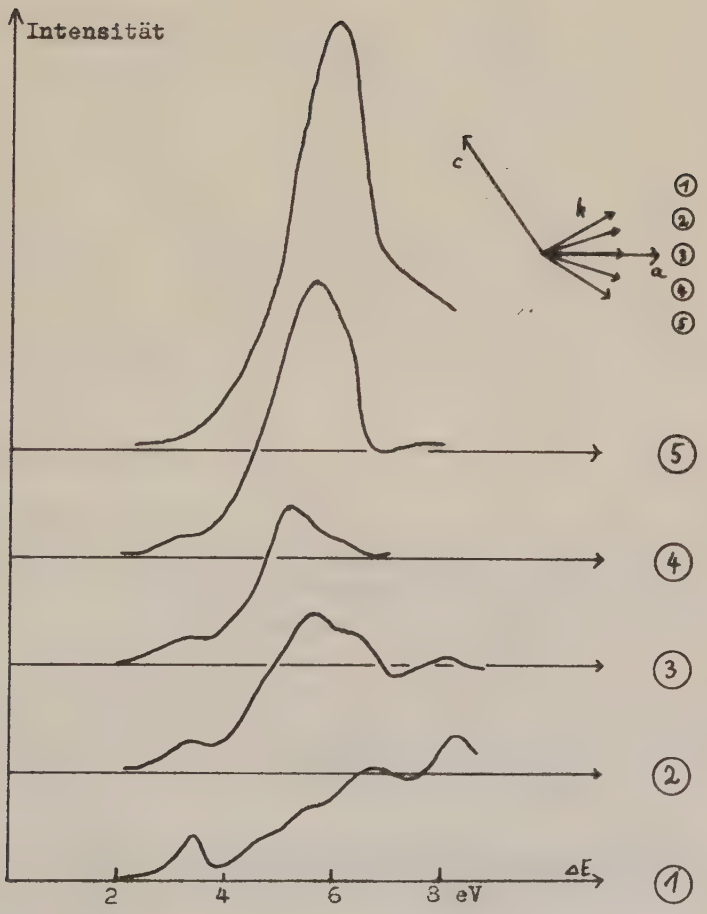


Fig.16: EV Spektren für verschiedene k-Richtungen in der a-c Ebene.(Das Intensitätsverhältnis der Spektren untereinander ist geschätzt.)

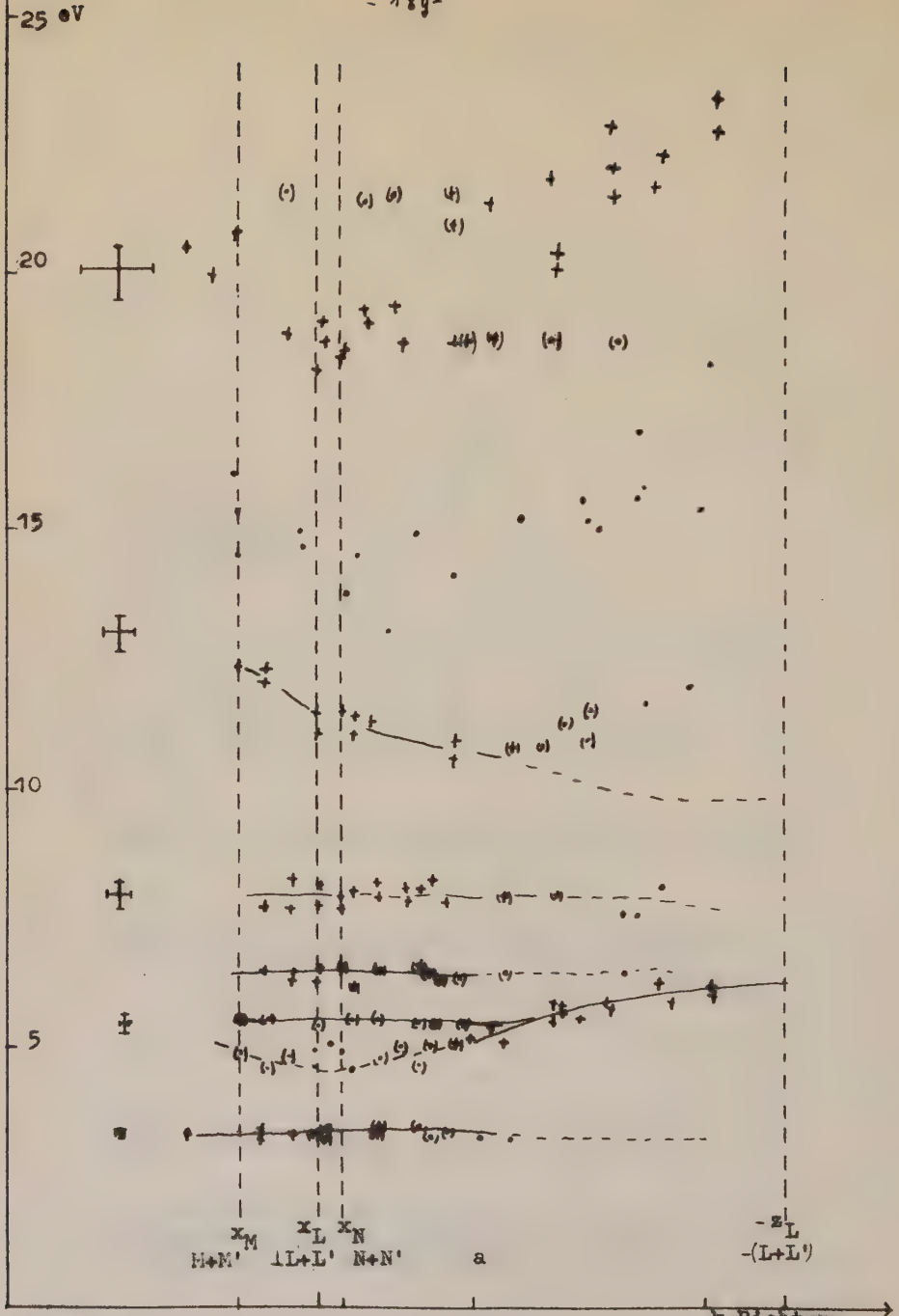


Fig.17: Gemessene Abhängigkeit der Verlustenergie ΔE von der Anregungsrichtung $\underline{k}$ in der a-c Ebene. Die Verlustintensitäten sind qualitativ durch Kreuze, Klammern und Punkte angedeutet.

Die Spektren wurden für verschiedene $\underline{k}$-Richtungen in der a-c Ebene und für k ∥ b jeweils von 0 bis 30 eV und von 0 bis 8 eV in 100 Kanäle des VKA eingezählt. Die Figuren 12-14 zeigen die Verlustspektren für k ⊥ b und k ∼⊥ c, k ∼∥ c [+], in der ac - Ebene. Fig. 15 zeigt zwei Spektren mit verschiedener k-Richtung, die an derselben Schicht unmittelbar nacheinander innerhalb einer Minute aufgenommen werden konnten. Da die Schichtdickenabnahme durch Sublimation während dieser kurzen Meßzeit klein ist, können diese Spektren bei angepaßter Primärlinie untereinander bezüglich der Verlustintensitäten verglichen werden. Fig. 16 zeigt die Verluste bis ∼ 7 eV für verschiedene $\underline{k}$-Richtungen in der a-c Ebene. Dabei sind die Intensitätsverhältnisse der Spektren untereinander in Anlehnung an Fig. 11 und 15 geschätzt. Fig. 17 schließlich zeigt die gemessene Abhängigkeit der Verlustenergien von ihrer Anregungsrichtung $\Delta E = f(k)$. Wegen der Inversionssymmetrie des Kristalls wird nicht zwischen den absoluten Richtungen des $\underline{k}$-Vektors + $\underline{k}$ und -$\underline{k}$ unterschieden. Die Punktstärke deutet qualitativ die Intensitätsverhältnisse an.

3.2.3. Meßgenauigkeit

Wie schon erwähnt, ist die Abhängigkeit der Verlustintensitäten von der $\underline{k}$-Richtung nicht aus den verschiedenen Spektren durch Anpassung der Intensitäten der Primärlinien zu entnehmen, da die Schichtdicke unbekannt und während der Messung langsam veränderlich ist.

Die absolute Eichung der Verlustenergie in eV erfolgt durch die Aufnahme von Eichspektren vor und nach der Messung der Verlustspektren. Bei unveränderten Parametern der Apparatur wird das Potential der Kathode der Elektronenkanone um feste Beträge verändert. Dies geschieht durch das Einschalten positiver Spannungen ΔU zwischen -30 kV Hochspannung und Kathode. ΔU wird mittels einer Präzisionsmeßbrücke (Hartmann & Braun) mit einer Genauigkeit von besser als 1 % bestimmt. Die Spannungen ΔU si-

---

[+] Bei $\nu^2 = 1.2 \cdot 10^{-3}$ rad ist $\beta_{6eV} = 85^\circ$. Für den Fall k ∥ c müßte demnach die Schicht um den Winkel 60° gekippt werden. Dies war wegen des maximalen Öffnungswinkels des Blendenhalters von $\pm 55^\circ$ experimentell nicht zu verwirklichen.

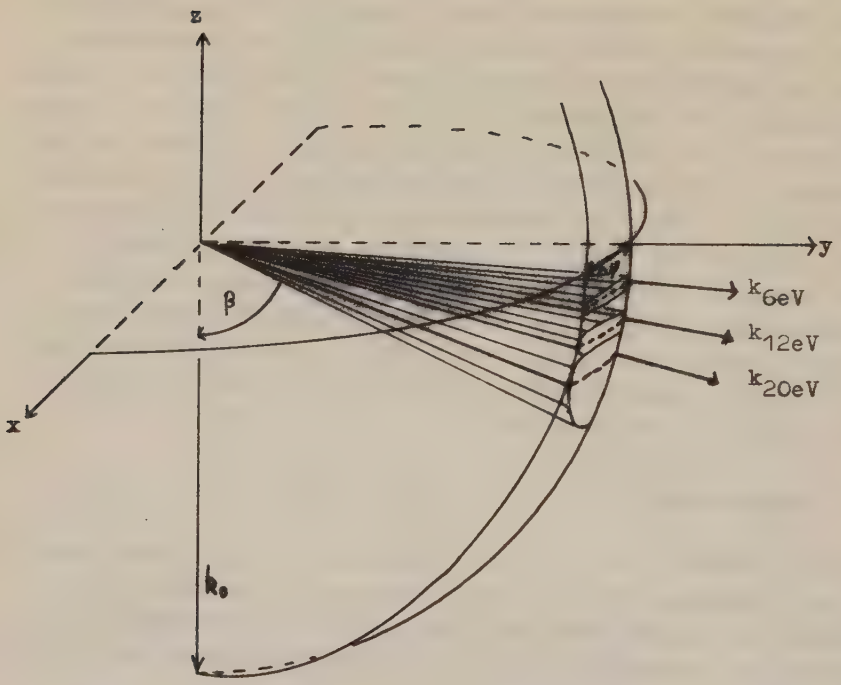


Fig.18: $\underline{k}$-Unschärfe für $\vartheta = 1.2\ 10^{-3}$rad, $\Delta\vartheta = \pm 1.5\ 10^{-4}$rad, E_0=30keV, y-z Ebene ist Winkelebene.

ß=85.2° ± 0.5° für ΔE=6eV
ß=80.6° ± 2° für Δ E=12eV $\Delta\varphi = \pm 7°$
ß=74.5° ± 4°-10° für Δ E=20eV

mulieren Verlustenergien $\Delta E = e \cdot \Delta U$, welche als Eichlinien in den Eichspektren erscheinen. Mit dieser Eichung wird man unabhängig von möglichen Fehlerquellen wie Nichtlinearitäten der Sägezahnspannung am Analysator und der Abhängigkeit der Energiedispersion des Analysators vom Einfallswinkel der Elektronen. Die Fehler dieser Eichung von ≤ 1 % über das gesamte Spektrum sind gering gegenüber den Ablesefehlern bei der Lokalisierung der Verlustmaxima. Letztere hängen von der Schärfe und Intensität der Verluste sowie von der "Glätte" eines Spektrums ab. Lange Meßzeiten ergeben große Intensitäten, damit eine bessere Zählstatistik und somit glattere Spektren. Wegen der begrenzten Lebensdauer der Schichten bei Bestrahlung wurde bei durchschnittlichen Schichtdicken bis zu einer Intensität von $\sim 10^3$ Impulsen/Kanal gemessen. Die Ablesegenauigkeit der Spektren betrug dann:

$\pm$ 0.1 eV für ΔE = 3-6 eV.
$\pm$ 0.2 eV " ΔE = 8 eV
$\pm$ 0.3 eV " ΔE = 12 eV
$\pm$ 0.5 eV " ΔE = 20 eV

Die theoretische $\underline{k}$-Unschärfe $\Delta\beta$ nach Gl. (3) und $\Delta\varphi$ nach Fig. 1 bei einer Winkelauflösung von $\pm 1.5 \cdot 10^{-4}$ rad und einem Streuwinkel $\vartheta = 1.2 \cdot 10^{-3}$ rad ist in Fig. 18 dargestellt. Die azimutale Unschärfe $\Delta\varphi$ gilt unter der Voraussetzung, daß die Analysatorspalte parallel zur y-Achse, der Winkelspalt und die Drehachse des Objekthalters zur Schichtverkippung parallel zur x-Achse in Fig. 18 ausgerichtet sind. Diese apparative Justierung liegt innerhalb $\pm 2^\circ$.

Die größte und dazu kaum kontrollierbare Fehlerquelle in der Angabe der $\underline{k}$-Richtung bezüglich der kristallographischen Achsen der Schicht entsteht dadurch, daß die freitragend präparierten Schichten gewölbt oder gewellt sein können. Nur drei Orientierungen der kristallographischen Achsen bezüglich des apparativen Koordinatensystems (xyz der Fig. 18) sind direkt über das Erkennen typischer Braggreflexbilder möglich. Dies sind die Lagen:

b-Achse ∥ x
Winkel (a-Achse,y) = -12°, $+13^{\circ}$, $+35^{\circ}$
Genauigkeit $\sim 1^{\circ}$

Ausgehend von diesen 3 Grundstellungen werden alle anderen Orientierungen der Schicht blind am Objekthalter durch Drehen der Blende um die x und z-Achse eingestellt. Ist die Schicht gewölbt, so entspricht die nach Blindjustierung angenommene Lage der Kristallachsen nicht genau ihrer tatsächlichen Lage. Man kann mit Abweichungen bis 10° rechnen.+) Die Streuung der $\Delta E = f(\underline{k})$ Werte in Fig. 17 resultiert hauptsächlich aus diesen Fehlern. Daher wurden pro $\underline{k}$-Richtung mehrere Spektren verschiedener Justierungen aufgenommen.

Die Unterschiede zwischen den Spektren 10 und 12 bis 14 sind durch unterschiedliche $\underline{k}$-Richtung und $\underline{k}$-Auflösung zu erklären.
Auf die Unterschiede bezüglich der Abhängigkeit $\Delta E = f(\underline{k})$ werden wir in Kap. 4.2.3. noch genau eingehen. Gegenüber den Spektren 12 bis 14 zeigen die Spektren 10 eine Unterbewertung der hohen Verlustenergien. Die Verlustintensitäten nehmen mit ϑ wie $1/\sqrt{\vartheta^2+\vartheta_E^2}$ ab (Kap. 4.1.2). Für $\vartheta \simeq \vartheta_E$ bewirkt dieser Faktor einen umso stärkeren Intensitätsabfall, je größer die Verlustenergie ΔE ($\vartheta_E = \Delta E/2E_0$) ist. Für $\vartheta \gg \vartheta_E$ dagegen wird der Intensitätsabfall $\propto \frac{1}{\vartheta^2}$ unabhängig von der Verlustenergie ΔE.

+ Eine einfache geometrische Abschätzung ergibt folgendes: Durchstrahlt man eine um 0.1 mm durchhängende Schicht exakt in der Mitte der 0.5 mm Blende genau senkrecht und kippt anschließend die Blende um 20° ohne jegliche Verschiebung des Blendenmittelpunkts, so bildet die Schichttangente im neuen Durchstrahlungspunkt mit dem Strahl einen Winkel von 74° statt 70°.

4. Theoretisches, Deutung der Messungen

4.1. Energieverluste im anisotropen Festkörper

Zum Verständnis der Diskussion der Anthracenspektren erscheint es uns notwendig, einige Grundlagen vorauszuschicken. Wir werden zunächst eine allgemeine Einteilung der Anregungsmoden eines anisotropen Festkörpers nach Agranovich u.Ginzburg (36) darlegen und zeigen, welche dieser Moden als Verluste in den EV-Spektren auftreten. Eine einfache, phänomenologische Theorie, ergänzt durch einige Modellrechnungen, ergibt anschließend Aufschluß über die Anisotropie der EV.

4.1.1. $\underline{\underline{\varepsilon}}$ - Tensor und Normalmoden

Die dielektrischen Eigenschaften eines anisotropen Mediums werden durch die Maxwellschen Gleichungen und den komplexen, dielektrischen Tensor $\underline{\underline{\varepsilon}}(\omega,\underline{k})$ beschrieben. Wir beschränken uns im Folgenden auf nichtgyrotrope Medien, in denen der Realteil $\mathrm{Re}(\underline{\underline{\varepsilon}})$ und der Imaginärteil $\mathrm{Im}(\underline{\underline{\varepsilon}})$ beide symmetrische Tensoren sind (37). Ferner setzen wir voraus, daß kein Unterschied zwischen einem longitudinalen und transversalen Tensor $\underline{\underline{\varepsilon}}_L$ und $\underline{\underline{\varepsilon}}_T$ besteht, welches für nichtmagnetische Stoffe ($\mu = 1$) und i.A. für $\underline{k} \longrightarrow 0$ gilt (16). Nun suchen wir nach Normalmoden, das heißt nach Wellen mit dem harmonischen Ansatz

$$\underline{E}, \underline{D} = \underline{E}_0, \underline{D}_0 \exp i(\underline{k}\underline{r} - \omega t), \quad \underline{k} = \underline{k}' + i\underline{k}'' = (k' + ik'')\hat{\underline{k}}, \quad *)$$

welche die homogenen Maxwellgleichungen erfüllen. (In den folgenden Betrachtungen werden mechanische Excitonen ausgeschlossen).

a) Reelle Excitonen:

Aus den homogenen Maxwellgleichungen

$$\mathrm{rot}\,\underline{B} = \frac{1}{c}\dot{\underline{D}} \qquad \mathrm{rot}\,\underline{E} = -\frac{1}{c}\dot{\underline{B}}$$

*) Es sei darauf hingewiesen, daß bei absorbierenden, anisotropen Medien im allgemeinsten Lösungsansatz ebener Wellen für die Maxwell'schen Gleichungen $\underline{k}'$ nicht parallel $\underline{k}''$ sein muß. Dieser Ansatz ergibt inhomogene Wellen. Ebenfalls fallen i.A. die Hauptachsen der Tensoren $\mathrm{Re}(\underline{\underline{\varepsilon}})$ und $\mathrm{Im}(\underline{\underline{\varepsilon}})$ nicht zusammen. Vergleiche Fußnote auf Seite 39.

$$\operatorname{div} \underline{D} = 0 \qquad \operatorname{div} \underline{B} = 0$$

folgen für ebene Wellen die bekannten Feldgleichungen

$$\underline{D} = -\frac{c}{\omega}\, \underline{k} \times \underline{B} \quad (4) \qquad \underline{k} \cdot \underline{D} = 0 \quad (6)$$

$$\underline{B} = \frac{c}{\omega}\, \underline{k} \times \underline{E} \quad (5) \qquad \underline{k} \cdot \underline{B} = 0 \quad (7)$$

und die allgemeine Wellengleichung

$$\underline{D} = \frac{c^2}{\omega^2} \left(k^2 \underline{E} - \underline{k} \left(\underline{k} \cdot \underline{E} \right) \right) \quad (8)$$

Mit $\underline{D} = \underline{\underline{\varepsilon}}(\omega, \underline{k})\, \underline{E}$, bzw. in Komponenten ausgeschrieben

$$D_i = \sum_j \varepsilon_{ij}(\omega, \underline{k})\, E_j \quad (9)$$

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \underline{k}) = \varepsilon_{1ij}(\omega, \underline{k}) + i\, \varepsilon_{2ij}(\omega, \underline{k})$$

ist i.A. $\underline{D}$ nicht mehr parallel $\underline{E}$. Aus Gl. (8) folgt lediglich, daß $\underline{D}$, $\underline{E}$ und $\underline{k}$ koplanar sind. Moden mit $\underline{E} \neq 0$ existieren unter der Bedingung der Dispersionsrelation

$$\det \left| \frac{\omega^2}{c^2}\, \varepsilon_{ij}(\omega, \underline{k}) - k^2 \delta_{ij} + k_i k_j \right| = 0 \quad (10)$$

Wir legen uns o.B.d.A. auf das Koordinatensystem der Tensorhauptachsen fest. Gl. (10) enthält zwei Spezialfälle als Lösungen:

- 1. Spezielle Lösung: Transversale Normalwellen:

  Transversale Welle heißt $\underline{E} \perp \underline{k}$

  mit Gl. (6) $\rightsquigarrow$ $\underline{E} \cdot \underline{k} = \underline{D} \cdot \underline{k} = 0$ also $\underline{E} \parallel \underline{D}$.

  Das Gl. System $\underline{E} \parallel \underline{D}$, $D_i = \varepsilon_{ii}\, E_i$ ergibt 4 Bedingungen für die Größen E_i und ist i.A. dann und nur dann erfüllt, wenn $\underline{E}$ **Eigenvektor zum Tensor** $\underline{\underline{\varepsilon}}_{ij}(\omega, \underline{k})$ ist, also parallel zu einer der drei Hauptachsen liegt. Mit $\underline{E} \perp \underline{k}$ liegt auch $\underline{k}$ parallel zu den Hauptachsen. Rein transversale Wellen existieren also nur parallel zu den drei dielektrischen Hauptachsen mit der Dispersionsrelation des ordentlichen Lichtstrahls

  $$\frac{\omega^2}{c^2}\, \varepsilon_{ii} = k_i^2 \quad (11)$$

- 2. Spezielle Lösung: Longitudinale Normalwellen:

Longitudinale Welle heißt $\underline{E} \parallel \underline{k}$ bzw. $\underline{E} = E \cdot \hat{\underline{k}}$

Mit Gl. (4) und (5) folgt $\underline{B} = \underline{D} = 0$

Mit Gl. (9)

$$0 = D_i = \varepsilon_{ii}(\omega, \underline{k}) E_i = \varepsilon_{ii}(\omega, \underline{k}) \hat{k}_i E$$

und $E \neq 0$ folgt die Dispersionsrelation

$$\varepsilon_{ii}(\omega, \underline{k}) \hat{k}_i = 0 \qquad (12)$$

Rein longitudinale Wellen existieren ebenfalls nur für Richtungen $\underline{k}_i$ parallel zu den drei Hauptachsen und mit Frequenzen ω_{Li}, bei denen $\varepsilon_{ii}(\omega, \underline{k}) = 0$ wird. Für $\varepsilon = \varepsilon(\omega, \underline{k} \to 0)$ ist die Dispersion dieser Wellen zu vernachlässigen. Für den Fall eines freien Elektronengases **folgt** $\varepsilon(\omega) = 0$ bei der Plasmafrequenz ω_p, die Wellen werden Plasmonen genannt.

b) Coulomb-Excitonen:

Rechnet man unretardiert, d.h. läßt man in den Maxwell'schen Gleichungen $c \longrightarrow \infty$ gehen, so folgt aus $\text{rot}\,\underline{E} = -\frac{1}{c}\dot{\underline{B}}$:

$$\dot{\underline{B}} = \underline{B} = 0$$

Man erhält die elektrostatischen Gleichungen $\text{rot}\,\underline{E} = 0$, $\text{div}\,\underline{D} = 0$.

Der Übergang $c \longrightarrow \infty$ ist dann erlaubt, wenn die Phasengeschwindigkeit $v_{ph} = \omega/k$ der angeregten Moden **klein gegen die** Lichtgeschwindigkeit ist, $v_{ph} \ll c$. Dies ist in unseren Experimenten mit Elektronenanregung der Fall. v_{ph} ist berechenbar, da der Betrag des $\underline{k}$-Vektors der Anregung durch das Experiment vorgegeben ist. Aus Gl. (1) folgt (bei $E_0 = 30$ keV, $\vartheta = 1.2 \cdot 10^{-3}$ rad)

$$k_{6eV} = 0.11\ \text{Å}^{-1}$$

$$k_{20eV} = 0.114\ \text{Å}^{-1}$$

Damit ist die Phasengeschwindigkeit der Anregungen

$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = 8.3\,10^{16}\,\text{Å}\,s^{-1}$ für $\Delta E = \hbar\omega = 6\,eV$, $v_{ph}/c = 2.8\,\%$

$v_{ph} = \frac{\omega}{k} = 28.1\cdot10^{16}\,\text{Å}\,s^{-1}$ für $\Delta E = \hbar\omega = 20\,eV$, $v_{ph}/c = 9.4\,\%$

klein gegen die Lichtgeschwindigkeit, die nichtretardierte Rechnung also gerechtfertigt.

Aus den Gleichungen rot $\underline{E}$ = div $\underline{D}$ = 0 folgt für ebene Wellen

$$\underline{k} \times \underline{E} = 0 \quad \text{bzw.} \quad \underline{E} = E \cdot \hat{\underline{k}}$$
$$\underline{k} \cdot \underline{D} = 0 \qquad \underline{D} \perp \underline{k}$$

Man erhält eine allgemeine und zwei spezielle Lösungen:

- allgemeine Lösung: Coulomb Excitonen

  aus $\underline{E} = E \cdot \hat{\underline{k}} \neq 0$, $\underline{D} \neq 0$, $D_i = \varepsilon_{ii}(\omega,\underline{k})\,E_i$ folgt mit

  $$0 = \underline{k}\cdot\underline{D} = \sum_i \hat{k}_i D_i = \sum_i \hat{k}_i\,\varepsilon_{ii}(\omega,\underline{k})\,\hat{k}_i\,E$$

  die Dispersionsrelation

  $$\sum_i \hat{k}_i\,\varepsilon_{ii}(\omega,\underline{k})\,\hat{k}_i = 0 \qquad (13)$$

  Diese Lösungen existieren im Gegensatz zu den rein longitudinalen und rein transversalen Wellen in beliebigen Richtungen. Die Frequenzen ω' dieser Lösungen sind, wie im nächsten Abschnitt dargelegt wird, selbst für den Fall $\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}(\omega, \underline{k}\to 0)$ richtungsabhängig. Das heißt, daß die Anregungsenergien $\Delta E = \hbar\omega'$ der Coulomb-Excitonen von ihrer Anregungsrichtung abhängen.

- Spezielle Lösung: rein longitudinale Wellen:

  Die Dispersionsrelation Gl. (13) ist eine schwächere Bedingung als die Dispersionsrelation Gl. (12) der reinen longitudinalen Wellen. Letztere sind ein Spezialfall ($\underline{k} \parallel$ Hauptachse, $\underline{D}=0, \underline{E}\neq 0$) der ersteren.

- Spezielle Lösung: Polarisationswellen[+)]

Der umgekehrte Fall mit $\underline{D} \neq 0$, $\underline{E} = 0$ ergibt mit

$$0 = E_i = (\varepsilon_{ii}(\omega, \underline{k}))^{-1} D_i$$

Wellen der Dispersionsrelation

$$(\varepsilon_{ii}(\omega, \underline{k}))^{-1} \hat{k}_i = 0 \qquad (14)$$

Mit $\underline{D} \cdot \underline{k} = 0$ sind sie transversal und existieren nur für $\underline{k}$-Richtungen parallel zu den Hauptachsen bei Frequenzen ω', bei denen $\varepsilon_{ii}(\omega, \underline{k}) \to \infty$ geht. Sie werden Polarisationswellen genannt, da $\underline{P} = \underline{D}/4\pi \neq 0$ und $\perp \underline{k}$ gilt.

4.1.2 Anisotrope Verlustfunktion

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron bei Durchtritt durch ein Medium an dieses die Energie $\hbar\omega$ und den Impuls $\hbar\underline{k}$ überträgt, nennen wir Verlustfunktion $W(\omega, \underline{k})$, denn sie ist proportional den EV-Spektren.
Sie wurde zuerst von Agranovich u. Rudhadze (7) in ihrer allgemeinsten Form berechnet und lautet:

$$W(\omega, \underline{k}) \propto \mathrm{Im}\left[\frac{(v_i T_{ij} k_j)^2}{1 - k_r T_{rs} k_s} + v_i T_{ij} v_j\right] \delta(\omega - \underline{k}\underline{v}) \qquad (15)$$

mit $\underline{v}$ = Geschwindigkeit des Elektrons

$$T_{ij} = \left[k^2 \delta_{ij} - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \varepsilon_{ij}(\omega, \underline{k})\right]^{-1}$$

Sie gilt unter der Voraussetzung kleiner Verluste ΔE gegenüber der Primärenergie E_0 der Elektronen und unter Vernachlässigung von Oberflächeneffekten.
Tosatti (17) zeigte, daß sie aufteilbar ist in einen "relativistischen" und einen "nichtrelativistischen" Anteil:

$$W(\omega, \underline{k}) = W^r(\omega, \underline{k}) + W^0(\omega, \underline{k})$$

+) Wie bereits bemerkt, werden in dieser Darstellung mechanische Excitonen ausgeschlossen. Polarisationswellen sind keine Polaritonen.

Der Anteil W^r beschreibt den EV eines schnellen Elektrons ($v \simeq c$), welcher eine transversale Lichtmode, die sog. Cerenkov-Strahlung, anregt. Wir werden im folgenden W^r vernachlässigen. Elektronen, die Cerenkov-Verluste erleiden, werden nur in sehr kleine Streuwinkel $\vartheta \approx 10^{-5}$ rad gestreut, liefern also zu unseren Messungen unter Streuwinkeln $\vartheta \simeq 10^{-3}$ rad keinen Beitrag mehr. Außerdem ist bei E_o = 30 keV, $\vartheta = 10^{-3}$ rad die Phasengeschwindigkeit der angeregten Wellen v_{ph} noch klein gegen c, so daß wir nichtrelativistisch rechnen können (siehe 4.1.1.b):

$$W(\omega,\underline{k}) \longrightarrow W^0(\omega,\underline{k}) \quad \text{für } c \to \infty \quad \text{bzw. } v_{ph}/c \ll 1 ,$$

$$W^0(\omega,\underline{k}) \propto \mathrm{Im}\left(\underline{k}\,\underline{\underline{\varepsilon}}(\omega,\underline{k})\,\underline{k}\right)^{-1} = \mathrm{Im}\left(\sum_{ij} k_i\,\varepsilon_{ij}(\omega,\underline{k})\,k_j\right)^{-1} \qquad (16)$$

Dieser Ausdruck*) kann auch direkt von der Poisson-Gleichung abgeleitet werden (8), wenn man nichtrelativistisch rechnet. Man sieht, daß die Verlustfunktion und damit das EV-Spektrum unabhängig von der Einfallsrichtung der Elektronen auf die Schicht ist und nur von der Richtung des an die Schicht übertragenen $\underline{k}$-Vektors abhängt. Gl. (16), in den rechtwinkligen Koordinaten xyz der Tensorhauptachsen ausgeschrieben, lautet:

$$W^0(\omega,\underline{k}) \propto \mathrm{Im}\left(k_x^2\varepsilon_x + k_y^2\varepsilon_y + k_z^2\varepsilon_z\right)^{-1} = \qquad (17)$$

$$\frac{k_x^2\varepsilon_{2x} + k_y^2\varepsilon_{2y} + k_z^2\varepsilon_{2z}}{\left(k_x^2\varepsilon_{1x} + k_y^2\varepsilon_{1y} + k_z^2\varepsilon_{1z}\right)^2 + \left(k_x^2\varepsilon_{2x} + k_y^2\varepsilon_{2y} + k_z^2\varepsilon_{2z}\right)^2}$$

Die Verlustfunktion ist invariant gegen Inversion und Spiegelung an den von den drei Hauptachsen aufgespannten Ebenen:

$$W^0(\omega,\underline{k}) = W^0(\omega,-\underline{k}) \qquad (18)$$

$$W^0(\omega,(k_l,k_m,k_n)) = W^0(\omega,(-k_l,k_m,k_n)) \quad \text{für Spiegelung an der m-n Ebene}$$

Maxima in der Verlustfunktion und im EV-Spektrum werden auftreten, wenn der Nenner von Gl. (16,17) klein wird oder verschwindet:

$$\sum k_i\,\varepsilon_{ij}(\omega,\underline{k})\,k_i \simeq 0$$

---

*) z.B. für k ∥ x folgt: $W^0(\omega,\underline{k}) \propto \frac{1}{k_x^2}\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon_x}\right) = \frac{1}{k_0^2(\vartheta^2+\vartheta_E^2)}\,\mathrm{Im}\left(\frac{1}{\varepsilon_x}\right)$ nach Gl.(1).

Dies ist die in Kap. 3.2.3 diskutierte Abhängigkeit der Verlustintensität vom Streuwinkel ϑ.

Dies ist aber genau die Bedingung Gl. (13) für die Existenz der Coulomb-Excitonen! Maxima in den EV-Spektren entsprechen also bei beliebigen $\underline{k}$-Richtungen der Anregung von Coulomb-Excitonen, bei $\underline{k}$-Richtungen parallel zu den dielektrischen Hauptachsen entarten diese zu rein longitudinalen Wellen (Plasmonen).

4.1.3. Modellrechnungen

Wir werden im Folgenden die Anisotropie der Verlustfunktion (in Anlehnung an (16,21) an Hand eines einfachen Oszillatormodells untersuchen. Der ε -Tensor sei gegeben durch die Drude-Lorentz-Formel

$$\varepsilon_{ij}(\omega) = \delta_{ij}\left(1 + \omega_p^2 \sum_{k=1}^{N_j} \frac{f_{jk}}{\omega_{0jk}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{jk}}\right) \qquad (19)$$

$j = x, y, z$ = Hauptachsenrichtung

$k = 1 \cdots N_j$ = Anzahl der Oszillatoren in Hauptachsenrichtung j

$f_{jk} \equiv$ Oszillatorstärke

ω_{0jk} = Resonanzfrequenz

γ_{jk} = Dämpfung

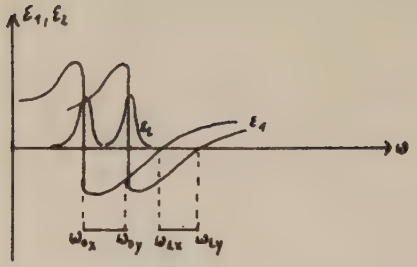
$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$ = Plasmafrequenz

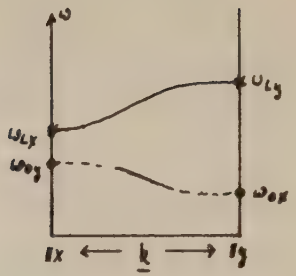
In diesem Modell wird ε als $|\underline{k}|$ -unabhängig betrachtet[+],

$$\varepsilon_{ij}(\omega, \underline{k} \to 0) = \varepsilon_{ij}(\omega)$$

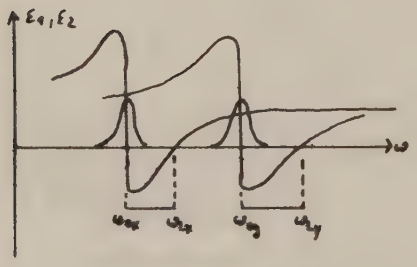
die Anisotropie ist gegeben durch unterschiedliche Anregungsenergien $\hbar\omega_{0jk}$, Dämpfungen γ_{jk} und Oszillatorstärken f_{jk} in den drei Hauptachsenrichtungen.

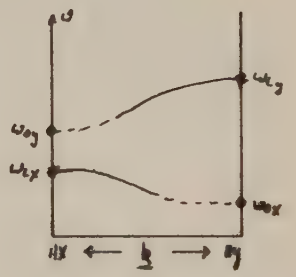
[+] Dies ist gerechtfertigt, solange k klein gegen die Ausdehnung k_{BZ} der Brillouin-Zone ist. Bei unseren Messungen mit E_o = 30 keV, $\vartheta \simeq 10^{-3}$ rad $\rightarrow$ $k/k_{BZ} \simeq 20\,\%$ (zur $\underline{k}$-Abhängigkeit $\varepsilon(\omega, \underline{k})$ siehe (20,26)), ausserdem wird bei den Messungen nur die $\underline{k}$-Richtung, nicht der Betrag variiert.



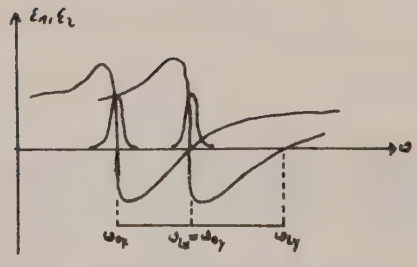


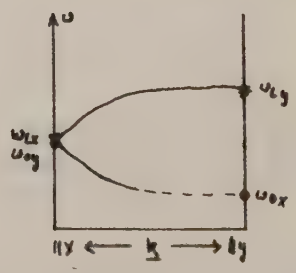
Fall a: $\omega_{ox} < \omega_{oy} < \omega_{Lx} < \omega_{Ly}$





Fall b: $\omega_{ox} < \omega_{Lx} < \omega_{oy} < \omega_{Ly}$





Fall c: $\omega_{ox} < \omega_{Lx} = \omega_{oy} < \omega_{Ly}$

Fig.19: Qualitative Betrachtung zu der Abhängigkeit $\omega = \omega(\underline{k})$ für eine Hauptachsenebene eines anisotropen Dielektrikums mit je einem Oszillator pro Hauptachsenrichtung.

Mit Gl. (19) erhält man einen analytischen Ausdruck für die Verlustfunktion Gl. (17), welche als Funktion der Frequenz bei Vorgabe der $\underline{k}$-Richtung und der Parameter in Gl. (19) berechnet werden kann.

Bevor wir die Verlustfunktion Gl. (17) exakt berechnen, werden wir eine qualitative Diskussion o.B.d.A. im Zweidimensionalen durchführen:
Ein anisotropes Dielektrikum sei charakterisiert durch je einen Oszillator in der Hauptachsenrichtung x und y. ($N_x=N_y=1$, $f_x=f_y$, $\gamma_x=\gamma_y$, $\omega_{cx}\neq\omega_{cy}$ in Gl. (19)). Fig. 19 zeigt links den Verlauf von $\varepsilon(\omega)$ nach Gl. (19) für diesen Fall, rechts die aus Gl. (17) resultierende Abhängigkeit der Frequenzen $\omega=\omega(\hat{\underline{k}})$, bei denen die Verlustfunktion ein Maximum hat, also die Abhängigkeit der Anregungsfrequenzen von der Anregungsrichtung. Der Verlauf von $\varepsilon(\omega)$ eines Oszillators ist gekennzeichnet durch die Eigenfrequenz ω_c, bei der $\varepsilon_2(\omega)$ maximal wird und durch die longitudinale Frequenz ω_L, bei der $\varepsilon_1(\omega)=0$, $\varepsilon_2(\omega)\ll 1$ gilt $(\omega_L^2\simeq\omega_c^2+f\cdot\omega_p^2)$.
Falls die Anregungen genügend scharf sind, d.h. falls $\varepsilon_2(\omega)$ genügend schnell abfällt für Frequenzen kleiner und grösser ω_c, werden die Maxima der Verlustfunktion durch die Nullstellen der ersten Klammer im Nenner von Gl. (17) erzeugt:

$$\left(k_x^2\varepsilon_{1x}(\omega)+k_y^2\varepsilon_{1y}(\omega)+k_z^2\varepsilon_{1z}(\omega)\right)\simeq 0 \qquad (20)$$

Anhand dieser Gleichung werden wir nun die drei in Fig. 19 dargestellten Fälle untersuchen:

-Fig. 19a: Schwache Anisotropie mit $\omega_{cx}<\omega_{cy}<\omega_{Lx}<\omega_{Ly}$:
Für $\underline{k}$ parallel der Hauptachse x bzw. y erhält man nach Gl.(20) ein Maximum in der Verlustfunktion bei der longitudinalen Frequenz ω_{Lx} bzw. ω_{Ly}. Dieser Verlust stellt die Anregung einer rein longitudinalen Welle (Plasmon) analog einem isotropen Dielektrikum mit einem Oszillator dar. Dagegen kann für Zwischenrichtungen $\underline{k}$ nicht parallel x, y Gl. (20) immer dann gegen 0 gehen, wenn die positiven ε_1-Werte eines Oszillators durch die negativen ε_1-Werte des anderen kompensiert werden. Das ist der Fall in den Frequenzintervallen $[\omega_{cx},\omega_{cy}]$ und $[\omega_{Lx},\omega_{Ly}]$. Man erhält demnach pro $\underline{k}$-Richtung zwei Maxima

der Verlustfunktion, also zwei Anregungen. Diese sind nach Kap. 4.1.2. Coulomb-Excitonen. Die Darstellung der Abhängigkeit der Anregungsfrequenzen von der Anregungsrichtung $\omega = \omega(\hat{\underline{k}})$ zeigt zwei Zweige. Das Coulomb-Exciton des Zweiges $[\omega_{Lx}, \omega_{Ly}]$ erscheint für alle $\underline{k}$-Richtungen bei etwa gleicher Intensität, in der Zeichnung dargestellt durch die durchgezogene Linie des Zweiges. Es entartet für $\underline{k} \parallel x, \parallel y$ zur rein longitudinalen Welle, veranschaulicht durch ein Kreuz bei ω_{Lx} und ω_{Ly}. Die Intensität des Coulomb-Excitons des Zweiges $[\omega_{ox}, \omega_{oy}]$ ist dagegen maximal in der Mitte (Winkel $(\underline{k},x)=45^{\circ}$) und geht wegen des bei den Eigenfrequenzen grosswerdenden $\varepsilon_2(\omega)$ (zunehmend transversaler Charakter) gegen 0 für Winkel $(\underline{k},x) \to 0, \pi/2$. Dies ist durch den in der Mitte durchgezogenen und nach aussen hin gestrichelten Zweig angedeutet. Anregungen bei den Eigenfrequenzen ω_{oy}, ω_{ox} für $\underline{k} \parallel x, \parallel y$ sind rein transversale Wellen, welche nach Kap. 4.1.1. mit nichtrelativistischen Elektronen nicht anregbar sind. Die Frequenzen ω_s werden in den Zeichnungen durch Kreise dargestellt.

Fig. (19b): Starke Anisotropie mit $\omega_{ox} < \omega_{Lx} < \omega_{oy} < \omega_{Ly}$:

Analog den vorigen Betrachtungen erhält man zwei Zweige $[\omega_{ox}, \omega_{Lx}]$ und $[\omega_{oy}, \omega_{Ly}]$. Für $\underline{k} \parallel x$ ist der Verlust bei ω_{Lx} eine rein longitudinale Welle. Für $\underline{k} \to y$ wandert er gegen ω_{ox}, wird in seiner Intensität mit zunehmenden ε_{2x} schwächer und hat eine Anregungswahrscheinlichkeit =0 für $\underline{k} \parallel y$. Entsprechendes gilt für den Zweig $[\omega_{oy}, \omega_{Ly}]$.

- Fig. (19c) : Entartung mit $\omega_{ox} < \omega_{Lx} = \omega_{oy} < \omega_{Ly}$:

Dieser Fall stellt eine Kombination der vorigen Beispiele dar. Im Gegensatz zu dem horizontalen Verlauf der Zweige in den reinen Richtungen (Gruppengeschw. $d\omega / dk = 0$ für $\underline{k} \parallel x,y,$) der Beispiele a und b bewirkt hier die Entartung für $\underline{k} \parallel x$ einen linearen Verlauf (Gruppengeschw. $\neq 0$).

Diese Fälle wurden zum ersten Mal von Tosatti (17,18) unter Vernachlässigung des ε_L-Verlaufs dargestellt: Tosatti unterscheidet zwischen den beiden Anregungen "anisotropes Plasmon" (Zweig $[\omega_{Lx}, \omega_{Ly}]$) und "Anisotron" (Zweig $[\omega_{cx}, \omega_{cy}]$) im Fall a und beschreibt den Fall b derart, dass "die Wechselwirkung (zwischen Plasmon und Anisotron) eine zufällige Entartung verhindert und so eine Art von Überkreuzungsverbot.... ergibt". Wir dagegen halten es für physikalisch sinnvoller, die Fälle a und b als gleichwertig zu betrachten und nicht prinzipiell zwischen "anisotropen Plasmon" und "Anisotron" zu unterscheiden. Beide sind als Lösungen der Dispersionsrelation Gl. (13) Coulomb-Excitonen, also gemischte (longitudinale) Ladungsdichte- und (transv.) Polarisationswellen. Ihr Charakter wird bestimmt durch die Grösse des ε_L-Beitrages. Wird dieser grösser, so nimmt der transversale Charakter zu, die Anregungswahrscheinlichkeit entsprechend ab. Für diese Auffassung sprechen die folgenden Ergebnisse:

Als Ergänzung zu der qualitativen Diskussion mittels Gl.(20) berechneten [+] wir die Verlustfunktion Gl. (17) als Funktion der Frequenz mittels Gl. (19) unter Vorgabe der $\underline{k}$-Richtung exakt und variierten die Parameter N_j, f_{jk}, ω_{jk}, γ_{jk} in Gl. (19). Die Maxima der so berechneten Verlustfunktion bestimmen die Anregungsfrequenzen $\omega = \omega(\hat{\underline{k}})$, welche in Form von Zweigen analog der Fig. 19 in den folgenden Figuren dargestellt sind. Die Zahlen an den Zweigen geben die berechneten Intensitäten, d.h. die Höhe der Maxima, an. Durchgezogene und gestrichelte Linien sowie Kreise haben die Bedeutung der Fig. 19. Die Kreuze stellen die aus den berechneten Verlustfunktionen erhaltenen Wertepaare $\omega(\hat{\underline{k}})$ dar. Es sei darauf hingewiesen, dass bei mehreren Oszillatoren pro Hauptachse die Beziehung $\omega_{L\,jk}^2 \simeq \omega_{c\,jk}^2 + f_{jk}\,\omega_p^2$ nicht mehr gilt. In diesem Fall definieren wir die longitudinale Frequenz $\omega_{L\,jk}$ eines Oszillators der Eigenfrequenz $\omega_{c\,jk}$ als diejenige Frequenz, bei der die Verlustfunktion Gl. (17) für die Anregungsrichtung $\underline{k} \parallel j$ ein Maximum hat und für die gilt: $\omega_{c\,jk} < \omega_{L\,jk} < \omega_{c\,j\,k+1}$. Damit wird jedem Oszillator der Eigenfrequenz ω_c eindeutig eine longitudinale Frequenz ω_L zuge-

[+] Die Rechnungen wurden ausgeführt auf dem Computer TR 440 der Bayr. Akademie der Wissenschaften, München. Programm siehe Anhang.

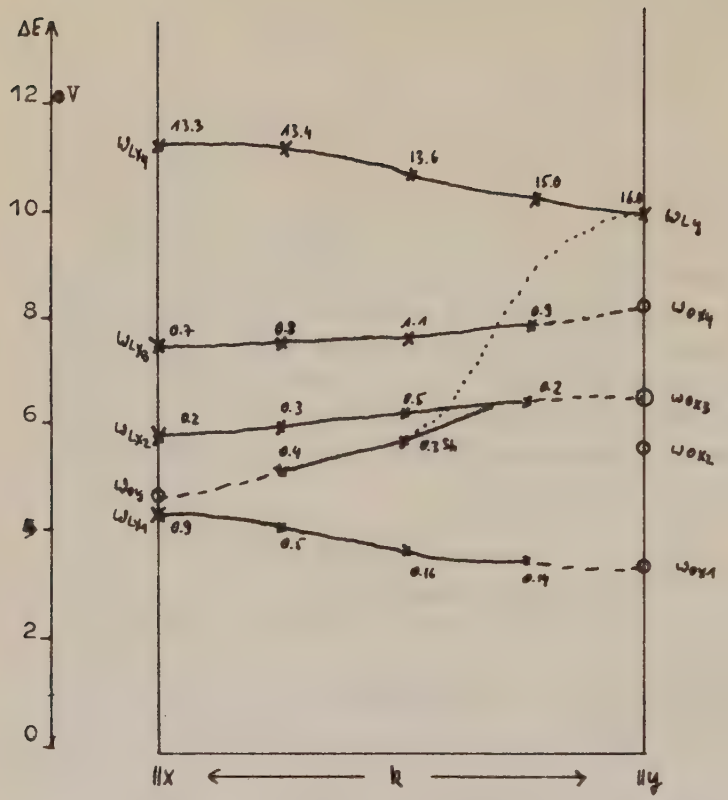


Fig.20: Modellrechnung zur Abhängigkeit $\omega = \omega(k)$ für 4 Oszillatoren x, 1 Oszillator y. Die Zahlen an den Zweigen geben die Intensitäten der Verluste an. Parameter:

ω_{ox1}=3.3eV	γ=0.5 eV	f=0.3	ω_p=9eV
ω_{ox2}=5.7eV	"	=0.1	
ω_{ox3}=6.6eV	"	=0.3	
ω_{ox4}=8.2eV	"	=0.3	
ω_{oy}=4.6eV	"	=1.0	

ordnet und die Tatsache berücksichtigt, dass die longitudinale Frequenz eines Oszillators von den anderen Oszillatoren derselben Hauptachse mitbestimmt wird. Diese ω_L -Werte sind i.A. nicht mehr identisch mit den Nullstellen von $\varepsilon_1(\omega)$. Ausserdem sei bemerkt, dass das in den Figuren sichtbare Einlaufen eines Zweiges in einen anderen als Funktion der $\underline{k}$-Richtung die Tatsache darstellt, dass zwei zunächst getrennt aufgelöste Maxima der Verlustfunktion über das Zwischenstadium eines unsymmetrischen Maximums mit Schulter in ein Maximum übergehen. Dabei hängt es von der Dämpfung γ der entsprechenden Oszillatoren in Gl. (19) ab, wieweit die Trennung der Zweige verfolgt werden kann.
Nach diesen Rechnungen gilt in Erweiterung der in Fig. 19 dargestellten Zusammenhänge:
1) allgemein:
Die Zweige verlaufen stets monoton zwischen den "reinen" Richtungen. Die Intensitäten der Verluste hängen stark von f_{jk} und γ_{jk} ab.

2) für je 1 Oszillator pro Hauptachse:
Der Zweig $[\omega_{cx}, \omega_{cy}]$ in Fig. (19a) erscheint am intensivsten für Winkel $(\underline{k},x) = 45^\circ$ nur bei gleichem f und γ der beiden Oszillatoren. Sonst verschiebt sich sein Intensitätsmaximum in Richtung auf das ω_c des schärferen (kleineres γ) und stärkeren (grösseres f) Oszillators.

3) für mehrere Oszillatoren pro Hauptachse: (dazu siehe auch (21)).

Zweige $[\omega_{Lk}, \omega_{c\,k+1}]$ mit $\omega_{Lk} < \omega_{c\,k+1}$ sind möglich. (Zweig $[\omega_{Lx_3}, \omega_{cx_4}]$ in Fig. (20)).
Ein Zweig kann eine anderen einlaufen (Zweige $[\omega_{cy}, \omega_{cx_3}], [\omega_{Lx_2}, \omega_{cx_3}]$ in Fig. (20)).
Ein starker Oszillator kann seine Intensität auf schwache Oszillatoren der anderen Hauptachse derart übertragen, dass die Coulomb-Excitonen der Zwischenrichtungen stärker als die rein longitudinalen Excitonen werden (in Fig. (20) ist der starke Oszillator ω_{cy} , die Coulomb-Excitonen $[\omega_{Lx_2}, \omega_{cx_3}], [\omega_{Lx_3}, \omega_{cx_4}]$ erscheinen intensiver für Winkel $(\underline{k},x) \simeq 45^\circ$ als die longitudinalen Excitonen ω_{Lx_i}).

Darüber hinaus kann ein starker Oszillator einer Hauptachse einen durchgehenden Zweig $[\omega_t, \omega_L]$ bilden, in den ein oder mehrere Zweige schwacher Oszillatoren der anderen Richtung einlaufen (Fig. (21)).

4) im 3-dimensionalen:
Die Zweige $\omega = \omega(\underline{k})$ werden zu Flächen. Existiert für alle drei Hauptachsen x,y,z je ein Oszillator, so erhält man 3 Flächen, da die Dispersionsrelation (13) kubisch in ω wird. Die Figuren (22) und (23) zeigen die zu Fig. (19a) und b analogen Fälle im 3-dimensionalen. Für die allgemeine Richtung $\underline{k}$ = (1,1,1) erhält man 3 Verluste, für Richtungen $\underline{k}$ parallel zu einer der Ebenen (001), (010), (100) je zwei Verluste und für die Hauptachsenrichtungen $\underline{k}$ parallel x,y,z je einen Verlust. Die Ergebnisse im 2-dimensionalen für mehrere Oszillatoren pro Hauptachse übertragen sich sinngemäss ins 3-dimensionale.

Der vorliegende Abschnitt gibt uns das prinzipielle Verständnis der Anisotropie der EV. Mit diesen Rüstzeug versehen, können wir anschliessend die Messergebnisse an Anthracen interpretieren.

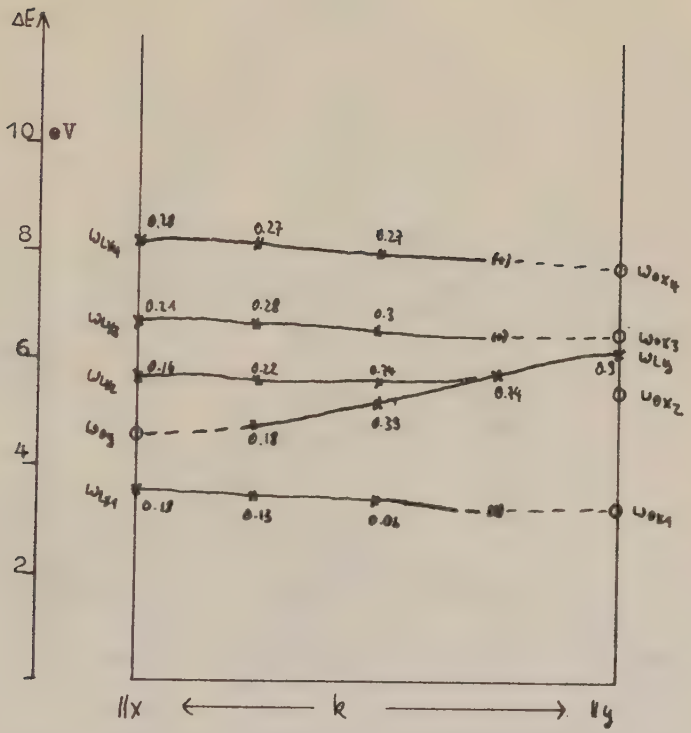


Fig.21: Modellrechnung zur Abhängigkeit $\omega = \omega(\underline{k})$ für die Parameter:

ω_{ox1} =3.3eV	γ =0.75eV	f=0.01
ω_{ox2} =5.5eV	=0.5 "	=0.01
ω_{ox3} =6.5eV	=0.75 "	=0.02
ω_{ox4} =7.8eV	=0.75 "	=0.027
(ω_{ox5} =11eV	=3.0 "	=0.06)
(ω_{ox6} =15eV	=7.0 "	=0.10) nicht dar-
(ω_{oy} =15eV	=7.0 "	=0.80) gestellt
ω_{by} =4.6eV	=0.75 "	=0.12
ω_p =19.6eV		

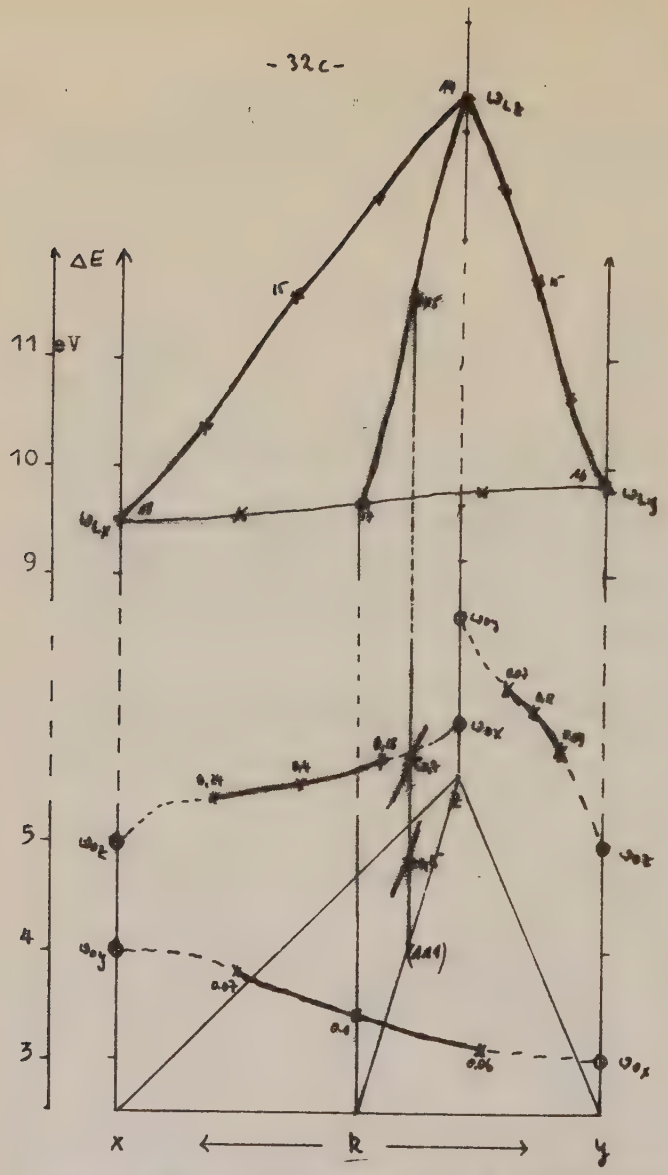


Fig.22: Modellrechnung zur Abhängigkeit $\omega = \omega(\vec{k})$ im Dreidimensionalen für die Parameter:
ω_{ox}=3eV γ=0.5eV f=1 ω_p=9eV
ω_{oy}=4eV " "
ω_{oz}=5eV " "

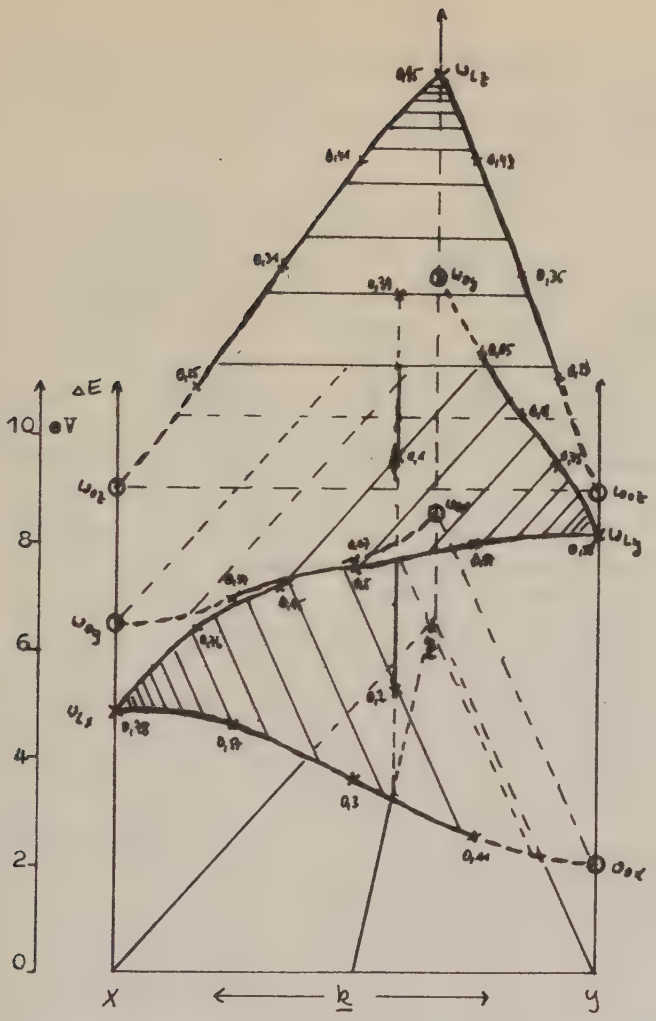


Fig.23: Modellrechnung zur Abhängigkeit $\omega = \omega(\underline{k})$ im Dreidimensionalen für die Parameter:
ω_{ox}=2eV γ=0.5eV f=0.3 ω_p=9eV
ω_{oy}=6.5eV "
ω_{oz}=9.0eV "

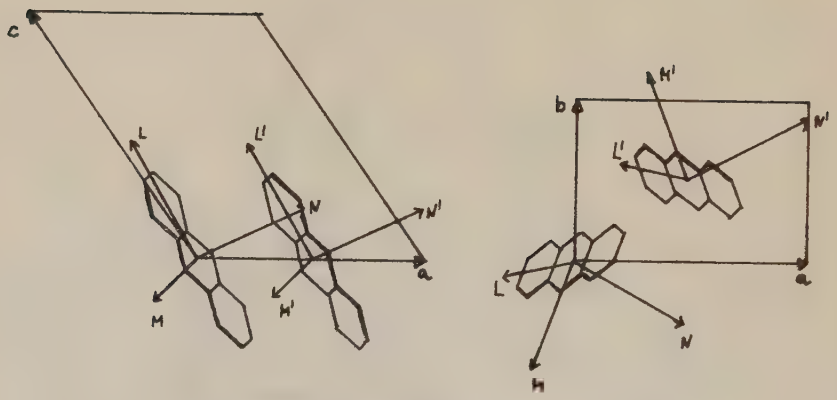


Fig.24: Projektion der Einheitszelle auf die a-c und a-b Ebene.

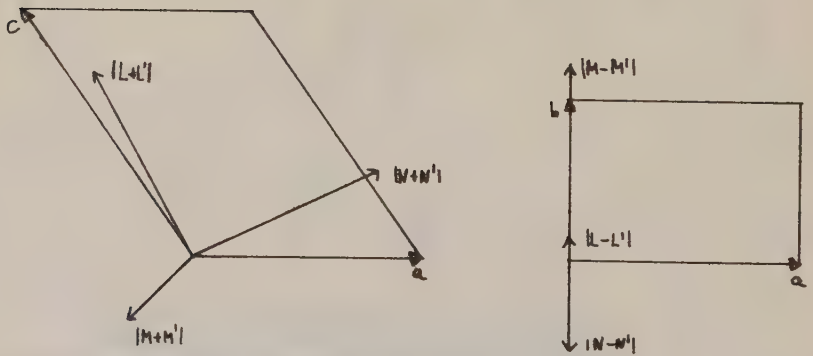


Fig.25: Lage der Übergangsmomente in der a-c Ebene und parallel b.
Winkel(L+L',a)=120°
Winkel(N+N',a)= 25°17'
Winkel(M+M',a)= 44°21'+180°

4.2. Anthracen Einkristall als geordnetes Gas

4.2.1. Polarisationsrichtungen der Kristallzustände

Wir behandeln den Anthracenkristall im Modell eines geordneten Gases, das heißt, wir setzen dem kristallographischen Aufbau entsprechend freie Anthracenmoleküle zusammen und betrachten die Wechselwirkung der Moleküle untereinander nur als Störung. Im freien Molekül gelten folgende Auswahlregeln (37): Die Übergangsmomente (ÜM) von π-π^* und σ-σ^* Anregungen liegen parallel L,M in der Molekülebene, diejenigen von π-σ^* oder σ-π^* Anregungen dagegen parallel N senkrecht zur Molekülebene (Fig. 24). Nach internationaler Vereinbarung (38) werden der Grundzustand mit A_{1g}, die angeregten Zustände M,L,N mit B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} bezeichnet. (Dabei steht A bzw. B für gerade bzw. ungerade Eigenfunktionen bezüglich der höchsten Rotationssymmetrie, g bzw. u für gerade bzw. ungerade Eigenfunktionen bezüglich Inversion).
Der Kristall gehört zur Raumgruppe C_{2h}^5. Die Eigenfunktionen von Kristallzuständen werden durch die irreduziblen Darstellungen der Faktorgruppe gegeben. Für Anregungen mit $\underline{k} = 0$ ist die Faktorgruppe isomorph zu C_{2h}. Die Charaktere der Darstellungen und damit der Eigenfunktionen sind in der Charaktertafel der C_{2h}-Gruppe angegeben:

C_{2h}	E	C_2	σ_h	i	
A_g	1	1	1	1	
A_u	1	1	-1	-1	z
B_g	1	-1	-1	1	
B_u	1	-1	1	-1	x,y

E = Identität
C_2 = 180° Drehung um kristallographische b-Achse
σ_h = Spiegelung an ac-Ebene
i = Inversion

Aus der Charaktertafel folgt: Nach der g-u Auswahlregel für Dipolanregungen sind nur A_g-A_u und A_g-B_u Kristallanregungen erlaubt. A_u Zustände sind $\parallel$ b polarisiert (Charakter -1 bei σ_h, +1 bei C_2), B_u Zustände sind $\perp$ b polarisiert (Charakter +1 bei σ_h, -1 bei C_2).
Die beim Einbau des Moleküls in den Kristall verbleibenden gemeinsamen Symmetrieoperationen der Molekülgruppe D_{2h} und der Faktorgruppe C_{2h} bilden die Lagegruppe C_i des Moleküls im Kristall.
Sie besteht lediglich aus Identität E und Inversion i.

Anregung	Molekül		Kristall	
	Ü M	Zustand	Ü M	Zustand
$\pi - \pi^*$	M	B_{1u}	M+M'	$B_u(B_{1u})$
			M-M'	$A_u(B_{1u})$
$\sigma - \sigma^*$	L	B_{2u}	L+L'	$B_u(B_{2u})$
			L-L'	$A_u(B_{2u})$
$\pi - \sigma^*$ $\sigma - \pi^*$	N	B_{3u}	N+N'	$B_u(B_{3u})$
			N-N'	$A_u(B_{3u})$

Tabelle 2

Der Vergleich der Charaktertafeln der Gruppen D_{2h} - C_i - C_{2h} (siehe Anhang) ergibt, daß die im Molekül erlaubten B_u Anregungen beim Einbau des Moleküls in den Kristall in A_u und B_u Kristallanregungen aufspalten.+)

Anschaulich heißt dies folgendes: Da die Anthracen Einheitszelle zwei Moleküle enthält (Fig. 8,24), wird das Übergangsmoment eines Kristallzustandes einmal gleich der Summe und einmal gleich der Differenz der Molekül ÜM sein. Da ein Molekül aber durch Gleitspiegelung ∥ a, ∥ ac in das andere übergeht, liegt die Summe der ÜM immer ⊥ b, die Differenz immer ∥ b. So ergibt z.B. eine A_g-B_{1u} Molekülanregung mit ÜM M,M' zum einen eine A_g-A_u(B_{1u}) Kristallanregung mit ÜM M-M' ∥ b, zum anderen eine A_g-B_u(B_{1u}) Kristallanregung mit ÜM M+M' ⊥ b (Fig. 25). Tabelle 2 stellt diese Zusammenhänge nochmals übersichtlich dar, Fig. 25 zeigt die normierten ÜM $\underline{M}\pm\underline{M}'/M$, $\underline{L}\pm\underline{L}'/L$ und $\underline{N}\pm\underline{N}'/N$. Ihre Größe ist ein Maß für die Stärke der Anregung.

4.2.2. Anisotropie der Intensitäten

In nullter Näherung ergibt das Modell des geordneten Gases die Intensitäten der Kristallanregungen als Funktion der Anregungsrichtung entsprechend der Lage und Größe der Ü.M. in Fig. 25. Im EV-Experiment ist diese Anregungsrichtung die Richtung des vom Elektron an den Kristall übertragenen $\underline{k}$-Vektors. Ihr entspricht bei optischer Anregung die Richtung des elektrischen Feldvektors. Danach sollten für die verschiedenen Anregungsrichtungen der Fig. 10-14 folgende Bedingungen gelten:

+ Dies gilt für Kristallübergänge mit $\underline{k}$=0, also am Punkt Γ der Brillouin-Zone. Die Symmetrieüberlegungen und Auswahlregeln bleiben jedoch für Übergänge mit $\underline{k}$ ∥ b und $\underline{k}$ ⊥ b richtig, es ändern sich lediglich die irreduziblen Darstellungen der Faktorgruppe. In der gruppentheoretischen Notierung wird dann zwischen A_u, B_u Zuständen für $\underline{k}$=0, A, B Zuständen für $\underline{k}$ ⊥ b und A', A'' Zuständen für $\underline{k}$ ∥ b unterschieden. Wir übergehen jedoch diese Differenzierung der einfachen Schreibweise wegen und bezeichnen im folgenden alle ∥ b polarisierten Zustände als A_u, alle ⊥ b polarisierten Zustände als B_u.

k - Richtung	Spektrum	$B_{1u} \longrightarrow$	$B_{2u} \longrightarrow$	$B_{3u} \longrightarrow$
$\parallel b$	Fig.10a,12	$A_u(B_{1u})$ stark	A_u (B_{2u}) sehr schwach	A_u (B_{3u}) schwach
$\perp L+L'$ ($\sim \parallel M+M', N+N'$)	Fig.10b,13	B_u (B_{1u}) schwach	verschwindet	$B_u(B_{3u})$
$\parallel L+L'$ ($\sim \perp M+M, N+N'$)	Fig.10c,14	verschwindet	$B_u(B_{2u})$ stark	verschwindet

Tabelle (3)

Theoretische LCAO-Berechnungen (37) und EV-Messungen (13,39) am freien Molekül einerseits, optische Reflexionsmessungen (11) an Anthracen-Einkristallen andererseits ergaben die Identifizierung zweier π-π^* Molekülanregungen B_{1u} bei $\sim$3eV und B_{2u} bei $\sim$ 5 eV. An Hand dieser beiden bekannten Anregungen können wir das Modell prüfen und stellen qualitative Übereinstimmung der Kriterien von Tabelle (3) mit den Messergebnissen der Fig. 10-13 fest.
(Die Unterschiede zwischen den Spektren der Fig. 10 und der Fig. 12-14 sind durch unterschiedliche $\underline{k}$-Richtungen und $\underline{k}$-Auflösung (Kap. 3.2.3.) zu erklären. Wir gehen darauf im nächsten Abschnitt noch genauer ein).

Als neues Ergebnis unserer Messungen können die Verluste bei 6.6 und 8.2 eV in Fig. 12 als A_u (B_{1u}) Anregungen interpretiert werden, da sie für $\underline{k} \parallel b$ am stärksten erscheinen, für $\underline{k} \sim \parallel M+M'$ in Fig. 13 schwächer sind und für $\underline{k} \sim \perp M+M'$ in Fig.14 praktisch verschwinden. Diese Zuordnung stimmt überein mit neuesten optischen Messungen (25,26). Die Anisotropie im Energie-

bereich $\Delta E \geq 8$ eV wurde von uns zum ersten Mal untersucht (9,10). Seitdem liegen weitere Resultate von optischen (13, 25, 26) und EV-Messungen (27) vor. Eine Zuordnung der Anregungen konnte jedoch bisher nicht gegeben werden. Zwar deuten die Intensitätsverhältnisse der Verluste darauf hin, daß die ~ 12 und ~ 20 eV-Verluste B_{1u}- und B_{3u} - Charakter, die ~ 24 eV - Verluste B_{1u} und B_{2u}-Charakter haben. Genauere Aussagen sind jedoch erst möglich, wenn man zusätzlich zur Anisotropie der Intensitäten auch die Anisotropie der Anregungsenergien betrachtet. Darüber ergibt die nullte Näherung des "Geordneten-Gas-Modells" keine Aussage, da bei Vernachlässigung der intermolekularen Wechselwirkung die Zustände A_u und B_u energetisch entartet sind und die Anregungsenergien der B_u-Zustände nicht von der Anregungsrichtung in der kristallographischen a-c Ebene abhängen.

4.2.3. Anisotropie der Energien

Der Einfluß der Molekül-Wechselwirkung auf die Kristallzustände wird im Modell des geordneten Gases als Störung berücksichtigt. Ausgehend von einem Molekülübergang E_M erhält man für die beiden Kristallübergänge A_u und B_u :

$$E(B_u) = E_M + A + B + C$$

mit

$$E(A_u) = E_M + A + B - C$$

A = Änderung der van-der-Waals-Energie, wenn ein Molekül aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand übergeht

B = Austauschenergie der äquivalenten, angeregten Moleküle (äquivalent bezüglich der Anordnung im Kristallgitter)

C = Austauschenergie der nichtäquivalenten, angeregten Moleküle.

Diese Theorie, zuerst von Davydov (40) berechnet, ergibt die energetische Verschiebung und Aufspaltung eines Molekülübergangs bei Einbau des Moleküls in den Kristall. Die Aufspaltung

$$\Delta E = E(B_u) - E(A_u) = 2\,C$$

ist als Davydov-Aufspaltung bekannt. Die explizite Berechnung von ΔE ist schwierig. Sie erfolgt über Multipolentwicklung der Wechselwirkungspotentiale und Integration über alle Gitterplätze (11). Das Ergebnis dieser Rechnungen enthält nicht die experimentelle gefundene Abhängigkeit der Anregungsenergie von der Anregungsrichtung $\Delta E = f(\underline{k})$, ist also nicht anwendbar auf unsere Messungen. Erst neueste theoretische Arbeiten von Fox und Yatsiv (41) und besonders von Philpott (26) berechnen diese Abhängigkeit $\Delta E = f(\underline{k})$ und zeigen, daß selbst für $\underline{k} \to 0$ $\Delta E = f(\hat{\underline{k}})$ gilt. Der Grund für diese Abhängigkeit ist das Auftreten makroskopischer Dipolkomponenten in der Multipolentwicklung der Wechselwirkungspotentiale. Störungsrechnungen bis zur zweiten Ordnung ergeben zusätzliche Aussagen über die Wechselwirkung verschiedener Anregungen bezüglich ihrer Intensitäten ("intensity steeling").

4.2.3.1. ε-Tensor und Achsendispersion

Wir wollen im Weiteren nicht auf diese Theorien eingehen. Unser Anliegen ist, diese mikroskopisch sehr komplizierten Zusammenhänge mit der in Kap. 4.1. entwickelten phänomenologischen Theorie zu deuten. Denn sie enthält sowohl die Abhängigkeit $\Delta E = f(\hat{\underline{k}})$, als auch Aussagen über die Intensitätsverhältnisse der Anregungen:

Wir berechnen zunächst im Geordneten-Gas-Modell den dielektrischen Tensor $\underline{\underline{\varepsilon}}(\omega)$ als Funktion der Molekülübergänge: Für jeden der 3 Molekülübergänge B_u (L,M,N) erhält man nach Fig. 25 im Kristall einen A_u- (L-L', ...) und einen B_u(L+L', ...) Übergang.

Für B_{2u} (L) Übergänge hat der ε-Tensor Diagonalform in einem Achsensystem x_L, y_L, z_L mit $x_L \perp$ L+L', $y_L \parallel$ L-L', $z_L \parallel$ L+L':

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_L(\omega) = \underline{\underline{I}} + 4\pi \underline{\underline{\alpha}}_L(\omega) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{L+L'} \end{pmatrix} \qquad (21a)$$

Dabei steht $\alpha_{L+L'} = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \sum \frac{f_{k_{L+L'}}}{\omega_{0k_L}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{k_L}}$ für die $B_u(B_{2u})$Übergänge (21b)

$\alpha_{L-L'} = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \sum \frac{f_{k_{L-L'}}}{\omega_{0k_L}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_{k_L}}$ für die $A_u(B_{2u})$Übergänge entsprechend Gl. (19).+)

Außerdem gilt

$$|L+L'| \cdot f_{k_{L-L'}} = |L-L'| \cdot f_{k_{L+L'}}$$

$$|L+L'|^2 + |L-L'|^2 = 1$$

Analog hat der ε-Tensor für B_{1u} (M) Übergänge die Form

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_M(\omega) = \underline{\underline{I}} + \begin{pmatrix} \alpha_{M+M'} & 0 & \\ & \alpha_{M-M'} & \\ 0 & & 0 \end{pmatrix} \qquad (21c)$$

im Achsensystem $x_M \parallel M+M'$, $y_M \parallel b$, $z_M \perp M+M'$,

für B_{3u} (N) Übergänge

$$\underline{\underline{\varepsilon}}_N(\omega) = \underline{\underline{I}} + \begin{pmatrix} \alpha_{N+N'} & 0 & \\ & \alpha_{N-N'} & \\ 0 & & 0 \end{pmatrix} \qquad (21d)$$

im Achsensystem $x_N \parallel N+N'$, $y_N \parallel b$, $z_N \perp N+N'$.

Der Gesamttensor des Kristalls für alle Übergänge ist dann ge-

---

+ Die Davydov-Aufspaltung zwischen A_u- und B_u-Zuständen müßte in diesem Modell durch verschiedene $\omega_{0k_{L-L'}} \neq \omega_{0k_{L+L'}}$ berücksichtigt werden.

geben durch

$$\underline{\underline{\varepsilon}}(\omega) = \underline{\underline{I}} + 4\pi\left(\underline{\underline{\alpha}}_L(\omega) + \underline{\underline{\alpha}}_{M(L)}(\omega) + \underline{\underline{\alpha}}_{N(L)}(\omega)\right) \qquad (22)$$

wobei die Polarisierbarkeitstensoren $\underline{\underline{\alpha}}_M$ und $\underline{\underline{\alpha}}_N$ nach der Achsentransformation

$$\underline{\underline{\alpha}}_{M(L)} = \underline{\underline{S}}_M \cdot \underline{\underline{\alpha}}_M \cdot \underline{\underline{S}}_M^{-1}$$

$$\underline{\underline{\alpha}}_{N(L)} = \underline{\underline{S}}_N \cdot \underline{\underline{\alpha}}_N \cdot \underline{\underline{S}}_N^{-1}$$

in das Achsensystem x_L, y_L, z_L transformiert sind. Im Allgemeinen ist $\underline{\underline{\varepsilon}}$ nun nicht mehr diagonal. Sind in einem Frequenzbereich M- und N-Übergänge gegen L-Übergänge zu vernachlässigen, so wird $\underline{\underline{\varepsilon}}$ im Achsensystem L diagonal, die dielektrischen Hauptachsen des Kristalls sind die Achsen x_L, y_L, z_L. Entsprechend werden die Hauptachsen x_M, y_M, z_M bzw. x_N, y_N, z_N sein, wenn nur M- bzw. N-Übergänge in einem Frequenzbereich stark sind. Existieren alle 3 Übergänge in einem Frequenzbereich, so werden die Hauptachsen entsprechend der Anregungsintensitäten und - Energien mit der Frequenz wandern. Dies ist die Ursache für die als Achsendispersion bekannte Abhängigkeit der Hauptachsenlage von der Frequenz in einem allgemeinen, anisotropen Dielektrikum.[+)] Wir müssen folglich bei Anthracen damit rechnen, daß die Lage der Hauptachsen x und z in der a-c Ebene des Kristalls variiert. Die Hauptachse y liegt frequenzunabhängig immer // b. Ein eindeutiges Kriterium für oder wider das Auftreten von Achsendispersion erhält man durch die Abhängigkeit der Verlustfunktion, Gl. (17), bzw. der EV Spektren von der Anregungsrichtung $\underline{k}$: Bei raumfesten Hauptachsen ist die Verlustfunktion nach Gl. (18) invariant bezüglich einer Spiegelung der $\underline{k}$-Richtung an den durch die Hauptachsen aufgespannten Ebenen, und zwar über den gesamten Frequenzbereich. Abweichungen von dieser Symmetrie sind folglich ein Zeichen für Achsendispersion.

[+)] Für $\underline{\underline{\varepsilon}}(\omega) = \mathrm{Re}(\underline{\underline{\varepsilon}}(\omega)) + i\ \mathrm{Im}(\underline{\underline{\varepsilon}}(\omega))$ erhält man nach Gl.(22,21,19) analytische Ausdrücke als Funktion der Frequenz. Berechnet man $\underline{\underline{\varepsilon}}(\omega)$ für den Fall, daß alle drei Übergänge L, M und N existieren, so ergibt die Analyse der Tensorkomponenten, daß i.A. die Hauptachsen des Realteils von $\underline{\underline{\varepsilon}}$ nicht mit denen des Imaginärteils von $\underline{\underline{\varepsilon}}$ zusammenfallen.

4.2.3.2. Energieverluste $\Delta E < 8.5$ eV

Wir wenden uns nun wieder den Meßergebnissen zu und betrachten zunächst die Verluste $\Delta E < 8.5$ eV in Fig. 12-17: Entsprechend ihrer Intensitäten wurden die Verluste bei 3.4, 6.6 und 8.1 eV als A_u (B_{1u}) Anregung ($\underline{k} \parallel b$) und B_u(B_{1u}) Anregung $\underline{k} \parallel M+M'$ interpretiert, der Verlust bei 6.3 eV als B_u (B_{2u}) Anregung $k \parallel L+L'$. Da die B_u (B_{2u}) Anregung sehr intensiv gegenüber den anderen ist, liegen die Hauptachsen im Frequenzbereich 5-6 eV bei x_L, y_L, z_L (Fig. 11). Nach Kap. 4.1. erscheint der B_u (B_{2u}) Verlust für $k \parallel$ seiner Hauptachse z_L als rein longitudinales Exciton (Plasmon) bei der Verlustenergie $\Delta E = \hbar\omega_L = 6.3$ eV. Geht die Anregungsrichtung $\underline{k}$ in der ac-Ebene von $\underline{k} \parallel z_L$ zu $\underline{k} \parallel x_L$, so erhält man als Anregung ein Coulomb-Exciton, dessen Energie von $\hbar\omega_L$ bis $\hbar\omega_0 \simeq 4.7$ eV wandert und dessen Intensität gegen null geht für $\underline{k} \rightarrow x_L$ (Fig. 16,17). Es liegt der Fall der starken Anisotropie vor, dessen Berechnung nach dem Oszillatormodell in Fig. 21 dargestellt ist. Entsprechend erscheinen die schwachen B_u (B_{1u}) Anregungen als longitudinale Excitonen für $k \sim \parallel x_L$ bei den Frequenzen $\hbar\omega_L = 3.4$, 6.6 und 8.2 eV. Für $k \rightarrow z_L$ wandert der 3.4 eV Verlust als Coulomb-Exciton mit abnehmender Intensität gegen seine rein transversale Energie $\hbar\omega_t = 3.3$eV. Die Verluste bei 6.6 und 8.2 eV wandern ebenfalls gegen $\Delta E = \hbar\omega_0$, erhalten aber durch Wechselwirkung mit dem starken B_u (B_{2u}) Verlust eine zunächst ansteigende Intensität (Fig. 16) in Übereinstimmung mit der Modellrechnung ohne Achsendispersion von Fig. 21. Das Ergebnis einer Modellrechnung mit Achsendispersion nach Gl.(21)(22) und (17) ist in Fig. 26 dargestellt. Abgesehen von geringen Unterschieden der Verlustintensitäten sind die Ergebnisse beider Modellrechnungen gleich. Dies ist auch zu erwarten, da in dem Frequenzbereich $\Delta E < 8$ eV der starke B_u (B_{2u})-Übergang die schwachen B_u(B_{1u})-Übergänge dominiert.

Zu Fig. 26:

Parameter der Modellrechnung mit Achsendispersion der Fig.26:

2 Oszillatoren $B_u(B_{2u})$ parallel L+L' bzw. z_L:

ω_0 = 4.65 eV	γ = 0.75 eV	f = 0.115
= 15.0 eV	= 7.0 eV	= 0.8

6 Oszillatoren $B_u(B_{1u})$ parallel M+M' bzw. x_M:

ω_0 = 3.3 eV	γ = 0.75 eV	f = 0.01
= 5.5 "	= 0.5 "	= 0.01
= 6.4 "	= 0.75 "	= 0.02
= 7.8 "	= 0.75 "	= 0.03
=10.5 "	= 2.5 "	= 0.06
=17.5 "	= 9.0 "	= 0.1

3 Oszillatoren $B_u(B_{3u})$ parallel N+N' bzw. x_N:

ω_0 = 9.5 eV	γ = 2.5 eV	f = 0.12
=15.0 "	= 6.0 "	= 0.2
=20.0 "	= 7.0 "	= 0.01

Plasmafrequenz ω_p = 19.6 eV

Die gestrichelten Linien deuten an, welcher Oszillator der Eigenfrequenz ω_0 (Kreis) zu welcher Struktur in der Verlustfunktion (Kreuz) unmittelbar beiträgt. Die eingeklammerten Kreuze stellen schwache Strukturen bzw. Schultern dar.

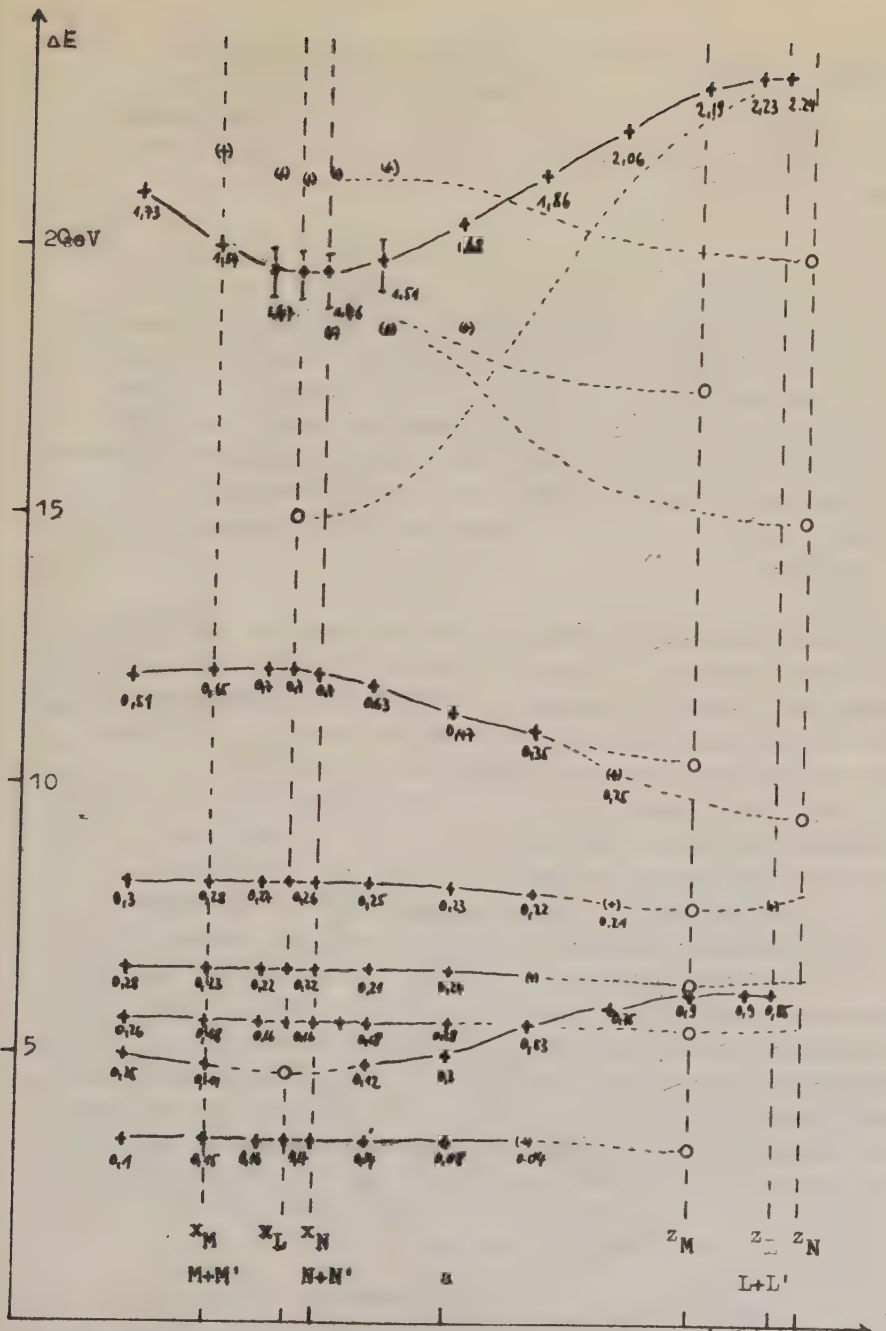


Fig.26: Modellrechnung mit Achsendispersion

Die $A_u(B_{1u})$ Verluste für $\underline{k} \parallel b$ erscheinen dem Verhältnis $|M\text{-}M'| / |M\text{+}M'| \simeq 2:1$ entsprechend stärker als die $B_u(B_{1u})$Verluste für $k \parallel x_L$ (Fig. 12,13). Die Davydov-Aufspaltung $\Delta E(B_u) - \Delta E(A_u)$ ist innerhalb unserer Meßgenauigkeit nicht zu sehen.+)

Der bisher nicht diskutierte, schwache Verlust bei 5.4 eV für $k \parallel x_L$ ist ebenfalls eine $B_u(B_{1u})$ Anregung+). Sie wird für $k \longrightarrow z_L$ sehr schnell von dem $B_u(B_{2u})$ Coulomb-Exciton überdeckt und ist ein Beispiel für den Fall, daß zwei Coulomb-Excitonen-Zweige zusammenlaufen. Sie wird in Fig. 12 für $\underline{k} \parallel b$ nicht aufgelöst (obwohl sie als $A_u(B_{1u})$-Anregung stärker erscheinen sollte), da sie von der $A_u(B_{2u})$ Anregung überdeckt wird. Letztere ist zwar sehr schwach gegenüber der $B_u(B_{2u})$-Anregung ($|L\text{+}L'| / |L\text{-}L'| = 1:0,12$), aber vergleichbar mit den $A_u(B_{1u})$ Intensitäten.

Wir können nun auch die Unterschiede zwischen den Spektren 10a-c und 12-14 verstehen. Wegen der wesentlich schlechteren $\underline{k}$-Auflösung vor Umbau der Apparatur sieht man in den Spektren 10a und 10b noch das Coulomb-Exciton der starken $B_u(B_{2u})$ Anregung nahe seiner transversalen Frequenz ω_o, da in diese Spektren nicht nur die Richtung $\underline{k} \perp L\text{+}L'$, sondern auch die durch die $\underline{k}$-Unschärfe bedingten Abweichungen $\Delta\beta$, $\Delta\varphi$ eingehen. Bei der besseren $\underline{k}$-Auflösung der Spektren 12,13 verschwindet das $B_u(B_{2u})$-Coulomb-Exciton praktisch vollständig für $\underline{k}$ genau $\perp L\text{+}L'$. In der ac Ebene sieht man dies sehr gut an den Fig.13, 16,17. Für die b-Richtung ist in Fig. 12 ein zweites Spektrum punktiert eingezeichnet. Sobald $\underline{k}$ von der reinen b-Richtung abweicht, erscheint auch hier das $B_u(B_{2u})$ Coulomb-Exciton. Die Interpretation ist also konsistent. Für das durchgezogene Spektrum in Fig. 12, $k \parallel b$, ist nicht zu entscheiden, ob die Struktur bei etwa 5 eV von dem durch endliche $\underline{k}$-Auflösung noch zu sehenden $B_u(B_{2u})$ Coulomb-Exciton oder von den longitudinalen $A_u(B_{1u})$ und $A_u(B_{2u})$ Excitonen verursacht wird. Wahrscheinlich tragen alle drei zu der Schulter bei.

+ Dies stimmt überein mit optischen Messungen von Koch,Otto (25), siehe dazu Kap.4.2.4.1.

++In Übereinstimmung mit nicht dargestellten Modellrechnungen.

4.2.3.3. Energieverluste $\Delta E \simeq 11$ eV

Als nächstes betrachten wir die Verluststruktur um 11 eV : In Fig. 12 und Fig. 13 erscheint der Verlust um 11 eV etwa gleich stark. Dies ist erklärbar, wenn in diesem Bereich zwei molekulare B_{1u} und B_{3u} Anregungen zusammenfallen, da nach Fig.25 gilt:

$A_u(B_{1u})$ Anregung stärker als $B_u(B_{1u})$ Anregung, $|M-M'|/|M+M'| \simeq 2:1$
$A_u(B_{3u})$ Anregung schwächer als $B_u(B_{3u})$ Anregung, $|N-N'|/|N+N'| \simeq 1:2$

und da damit die Überlagerung dieser beiden Anregungen für $\underline{k} \parallel b$ und $\underline{k} \sim \parallel x_L$ etwa gleiche Intensität ergibt.
(In EV Messungen an gasförmigem Anthracen (13,39) wurden bei etwa 11 eV zwei dicht nebeneinanderliegende, gleich starke Verluste aufgelöst).

Es liegt nahe, die B_{1u} Anregung bei etwas höheren Energien als die B_{3u} Anregung zu vermuten, da zu dem schärferen Verlust bei 11.8 eV für $\underline{k} \parallel b$ die $A_u(B_{1u})$ Anregung stärker beiträgt, dagegen zu dem breiteren Verlust um 11.5 eV für $\underline{k} \parallel x_L$ die $B_u(B_{3u})$ Anregung stärker beiträgt. Dies wird bestätigt durch den Verlauf $\Delta E = f(\underline{k})$ in der ac Ebene (Fig. 17). Bezüglich der "alten" dielektrischen Hauptachse x_L verläuft der Zweig ΔE_{11eV} unsymmetrisch. Dies ist erstens ein eindeutiges Zeichen für Achsendispersion (Seite 39), zweitens ist der schnelle Abfall von ΔE für $\underline{k} \parallel x_M$ nach $\underline{k} \parallel x_N$ die eigentliche Begründung für die Existenz der B_{3u} Anregung. Modellrechnungen für nur einen B_{1u} Übergang in diesem Energiebereich zeigen einen wesentlich langsameren Abfall der Verlustenergie $\Delta E = f(\underline{k})$ als in Fig.26 . Für $\underline{k}$ gegen z_L erwartet man das monotone Absinken des ΔE-Zweiges gegen die transversalen Energien $\hbar\omega_t \simeq 10$ eV, wie es auch die Modellrechnung Fig. 26 ergibt. Der gemessene Anstieg in Fig. 17 ist durch einen $B_u(B_{2u})$ Doppelverlust zu erklären, d.h. durch den Beitrag von Elektronen, welche zweimal denselben Energieverlust ΔE erlitten haben. Dieser Effekt

tritt in den Spektren auf, in denen das $B_u(B_{2u})$ Coulomb-Exciton sehr stark wird. Der Wirkungsquerschnitt von Vielfachverlusten ist von der Schichtdicke abhängig und folgt der Poisson-Verteilung (42). Da die Schichtdicke in unserem Fall unbekannt ist, können wir keine theoretische Abschätzung dazu geben, weisen aber darauf hin, daß ein ganz analoger Fall in Graphit gemessen und berechnet wurde (43).

4.2.3.4. Energieverluste $\Delta E > 13$ eV

Der hochenergetische Teil der EV Spektren zeichnet sich für alle $\underline{k}$-Richtungen durch einen breiten und starken Verlust um 20 eV aus. Dieser erscheint in der ac-Ebene (Fig. 17) am schwächsten für $\underline{k} \parallel x_N$ bei 18.5 eV, am stärksten für $\underline{k} \parallel z_L$ bei 23 eV. Er ist in Abhängigkeit von der $\underline{k}$-Richtung unsymmetrisch und zeigt schwache Schultern für $\underline{k} \parallel x_N$ auf der höherenergetischen Seite, für $\underline{k} \rightarrow z$ auf der niederenergetischen Seite. Der Verlauf $\Delta E = f(\underline{k})$ seines Maximums wird in Fig. 17 durch die durchgezogene Linie verdeutlicht, die eingeklammerten Kreuze und Punkte zeigen die Lage der Schultern an.

Ähnlich den Verhältnissen bei 11 eV verläuft der Zweig $\Delta E=f(\underline{k})$ stark unsymmetrisch bezüglich der x_L Achse. Es liegt starke Achsendispersion vor, man sieht deutlich den Einfluß der drei Übergangsmomente M+M', N+N' und L+L' in der ac-Ebene. Demnach werden die Verluste bei 20 eV für $\underline{k} \parallel x_M$, bei 18.5 eV für $\underline{k} \parallel x_N$ und bei 23 eV für $\underline{k} \parallel z_L$ als longitudinale $B_u(B_{1u})$, $B_u(B_{3u})$ und $B_u(B_{2u})$ Anregungen interpretiert. Es ist nach den Meßergebnissen allerdings nicht zu entscheiden, ob die $\Delta E = f(\underline{k})$ Abhängigkeit in Form eines "Hauptzweiges" $[\omega_{L B_{1u}} - \omega_{L B_{3u}} - \omega_{L B_{2u}}]$ mit zwei Nebenzweigen verläuft, oder ob zwei getrennte Zweige $[\omega_{L B_{1u}} - \omega_{L B_{2u}}]$ und $[\omega_{L B_{3u}} - \omega_{0}]$ vorliegen. Unabhängig von dieser Frage ist anzunehmen, daß für $\Delta E \geq 20$ eV noch weitere, allerdings schwache B_{3u} Übergänge auftreten+).

+) Wir erinnern daran, daß B_{3u} Übergänge σ-π^* bzw. π-σ^* Anregungen sind. In Graphit treten ebenfalls für $\Delta E > 20$ eV weitere schwache σ-$\bar{\pi}$ Übergänge auf.

Modellrechnungen mit jeweils einem B_{1u},B_{2u} und B_{3u} Übergang in diesem Bereich zeigen nur einen Zweig[$\omega_{L B_{1u}} - \omega_{L B_{3u}} - \omega_{L B_{2u}}$] und eine leichte Unsymmetrie der Verluste auf der niederenergetischen Seite für $\underline{k}$-Richtungen zwischen x_N und a. Modellrechnungen mit einem zusätzlichen, schwachen $B_u(B_{3u})$ Übergang bei höheren Energien zeigen dagegen die experimentell gefundene Unsymmetrie der Verluste in beiden Richtungen.Bei diesen Rechnungen wurde $\omega_{c B_{1u}} \simeq \omega_{c B_{2u}} \simeq$ 15 eV, $\omega_{c B_{3u}} \simeq$ 17.5 eV angenommen (Fig.26). Die berechneten Verluststrukturen sind im Gegensatz zu den niederenergetischen Verlusten relativ unempfindlich bezüglich einer Variation der ω_c-Parameter um $\pm$ 0.5 eV. Die Annahme, daß zwei der drei Anregungen energetisch zusammenfallen oder sehr dicht nebeneinander liegen, wird gestützt durch EV Messungen an gasförmigem Anthracen (13,39), in welchen zwei Verluste um 16 eV aufgelöst wurden.

Ebenfalls kann man aus den Messungen keine genaueren Angaben über die transversalen Frequenzen ω_c dieser drei Anregungen machen.Die in Fig.17 eingezeichneten, stark streuenden Punkte um 15 eV stellen die Lage sehr schwacher Schultern in den Spektren dar. Für sie gibt es verschiedene Interpretationsmöglichkeiten. Einmal können sie durch [$\omega_{c B_{2u}} - \omega_{c B_{1u}}$]Zweig verursacht werden. In diesem Fall läge $\omega_{c B_{2u}}$ bei 15 eV, $\omega_{c B_{1u}}$ bei 17 eV. Zum anderen kann diese Struktur wegen der $\underline{k}$-Unschärfe $\Delta\varphi = \pm 1°$ als Beitrag aus der b-Richtung erklärt werden. Modellrechnungen für $\underline{k}$-Richtungen nicht genau in der ac-Ebene zeigen solche Beiträge.

Die Annahme zweier $B_u(B_{2u})$ Anregungen $\omega_{01} \simeq$ 15eV, $\omega_{L1} \simeq$ 17eV, $\omega_{02} \simeq$ 18 eV, $\omega_{L2} \simeq$ 23eV ist in Übereinstimmung mit Modellrechnungen auszuschließen, da die Strukturen für $\underline{k}$ gegen z_L dann stärker kommen müßten.
Der Verlust für $\underline{k} \parallel$ b bei etwa 23 eV in Fig. 12 setzt sich aus den longitudinalen $A_u(B_{1u},B_{2u},B_{3u})$ Anregungen zusammen.

4.2.4. Vergleich mit Messungen anderer Autoren

4.2.4.1. Vergleich mit optischen Messungen

In Kap. 4.1. wurde dargelegt, daß durch Elektronen am stärksten longitudinale Moden bei ω_L angeregt werden ($\underline{E} \parallel \underline{k}$, Anregungsrichtung $\underline{k} \parallel$ Hauptachsen). Die Anregungswahrscheinlichkeit gemischter longitudinaler und transversaler Moden (Coulomb-Excitonen) nimmt mit zunehmend transversalem Charakter ab, rein transversale Moden sind nicht anregbar. Dagegen regt man mit Licht am stärksten transversale Moden bei ω_0 an ($\underline{E} \perp \underline{k}$, Anregungsrichtung $\underline{E} \parallel$ Hauptachsen). Die Anregungswahrscheinlichkeit gemischter Moden durch Licht sollte mit zunehmend longitudinalem Charakter abnehmen, rein longitudinale Moden sind mit Licht nicht anregbar. Demnach sollte man auch mit optischen Messungen die Abhängigkeit der Coulomb-Excitonen $\Delta E = f(\hat{\underline{k}})$, d.h. die Zweige $\hbar\omega_0 \leq \Delta E \leq \hbar\omega_L$ sehen, hier allerdings von ω_0 ausgehend.+) Der Anregungsrichtung $\underline{k}$ im EV-Experiment entspricht die Richtung $\underline{E}$ des elektrischen Feldvektors des linear polarisierten Lichts bei optischen Messungen.

Das EV-Spektrum $\underline{k} \parallel b$ (Fig. 12) zeigt die longitudinalen $A_u(B_u)$ Anregungen bei $\hbar\omega_L$. Die transversalen $A_u(B_u)$ Anregungen bei $\hbar\omega_0$, mit Elektronen nicht anregbar, sollte man stark in optischen Experimenten sehen, wenn der $\underline{E}$-Vektor des linear polarisierten Lichts $\parallel b$ liegt. Fig. 27 zeigt die von Koch, Otto (25) gemessene Reflektivität linear polarisierten Lichts der Polarisationsrichtung $\underline{E} \parallel b$ bei senkrechtem Einfall auf die natürliche ab Schichtebene. Hier wird im Gegensatz zu den EV Spektren die $A_u(B_{2u})$ Anregung bei $\hbar\omega_0 = 4.55$ eV mit Schwingungsstruktur aufgelöst.

+) Diese im Wellenbild geführten Betrachtungen entsprechen im Teilchenbild der Frage nach Kollektiven- oder Einzelanregungen (Einzelanregung = Interbandübergang im Kristall). Longitudinal steht für kollektiv, transversal für Einzelanregung. Die optisch anregbare Einzelanregung bei $\hbar\omega_0$ wird durch den Einfluß kollektiver Effekte in Richtung auf $\hbar\omega_L$ zu höheren Energien hin verschoben. Die mikroskopischen Theorien (26,41) erhalten genau dann die Abhängigkeit $\Delta E = f(\hat{\underline{k}})$, wenn es kollektive Beiträge zu den Gittersummen der Wechselwirkungspotentiale gibt.

Die longitudinalen $B_u(B_u)$ Anregungen sind in den Spektren der Fig. 13,14 dargestellt. Die transversalen $B_u(B_u)$ Anregungen können mit Licht angeregt werden, wenn der $\underline{E}$-Vektor $\perp$ b, also in der ac-Ebene liegt. Dies wurde von Koch, Otto mit Reflexionsmessungen bei senkrechtem Einfall auf eine künstlich hergestellte ac-Oberfläche untersucht. In dem Spektrum $\underline{E} \parallel$ L+L' in Fig.27 sieht man die starke $B_u(B_{2u})$ Anregung [+)] bei $\hbar\omega_0 = 4.70$ eV. Auch hier wird eine Schwingungsstruktur aufgelöst (4.70 eV, 4.80 eV, 4.95 eV), die Strukturen bei 5.45 eV und 5.95 eV sind wahrscheinlich $B_u(B_{1u})$ Beiträge, da L+L' nicht genau senkrecht auf M+M' steht. In dem Spektrum $\underline{E} \parallel$ M+M' sieht man die schwachen $B_u(B_{1u})$ Anregungen bei $\hbar\omega_0 = 5.55$ eV, 6.33 eV und 7.73 eV.
Die Davydov-Aufspaltung (d.h. die Energieunterschiede zwischen A_u- und B_u- Anregungen) ist sehr klein. Die aus den EV Messungen durch Extrapolation der Zweige $\omega_L \rightarrow \omega_0$ erhaltenen ω_0 - Werte stimmen gut mit obigen Daten überein. Die Tatsache, daß im Spektrum $\underline{E} \parallel$ b ein Maximum bei 10.4 eV, im $\underline{E} \parallel$ M+M' Spektrum bei 9.7 eV auftritt, stützt unsere Interpretation, daß in diesem Bereich der B_{1u}-Verlust energetisch über dem B_{3u}-Verlust liegt.

Die starke Abhängigkeit $\Delta E = f(\underline{k})$ der $B_u(B_{2u})$ Anregung ist in den EV Spektren (Fig. 16,17) dargestellt. ΔE wandert von ω_L gegen ω_0 für $\underline{k}$ von $z_L \rightarrow x_L$. In optischen Experimenten erwartet man die Verschiebung von ω_0 gegen ω_L für $\underline{E}$ von $z_L \rightarrow x_L$. Fig. 28 zeigt diesen Fall an einem Spektrum, welches bei senkrechtem Einfall des Lichts auf die natürliche ab-Schichtebene mit $\underline{E} \parallel$ a aufgenommen wurde (25). Diese Verschiebung von $\hbar\omega_0 = 4.70$ eV nach 5.67 bis 6.08 eV wurde in den älteren Arbeiten (11) als starke Davydov-Aufspaltung interpretiert, da diese die Abhängigkeit $\Delta E = f(\underline{k})$ nicht berücksichtigten.

+) ω_0 wird i.A. durch Maxima von $\varepsilon_2(\omega)$, nicht durch Maxima der Reflektivität $R(\omega)$ bestimmt. $\varepsilon_2(\omega)$ ist aus $R(\omega)$ über Kramers-Kronig Analyse berechnet worden (24). Die Unterschiede von Max (ε_2) und Max (R) betragen 0.02 eV für ΔE=5 eV bis 0.12 eV für ΔE = 8 eV.

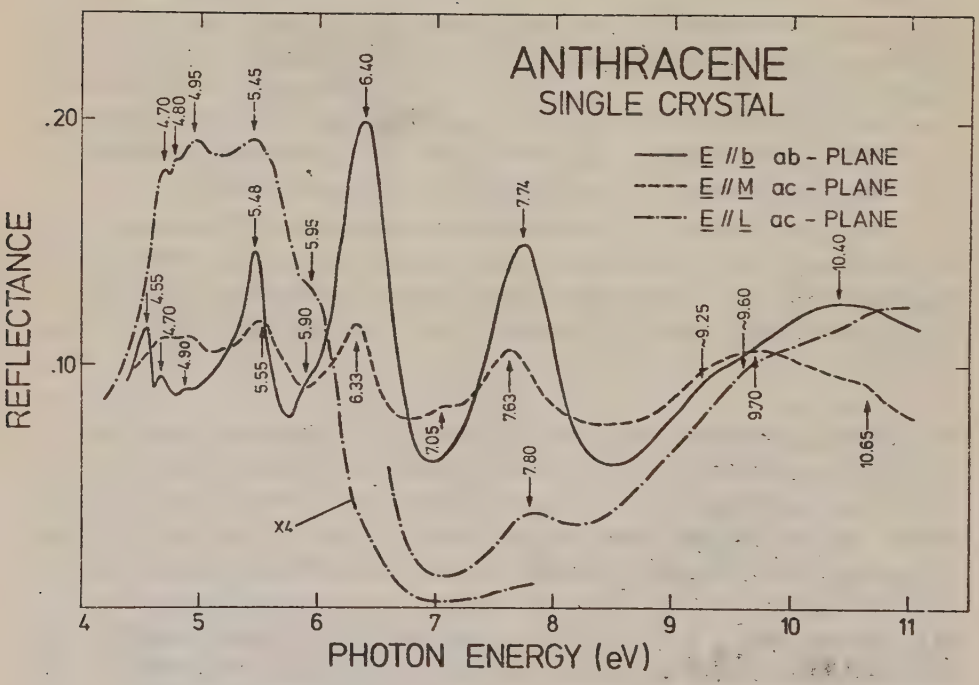


Fig.27: Reflektivität eines Anthracen-Einkristalls bei senkrechtem Einfall des Lichts auf die künstlich hergestellte a c -Ebene (25).

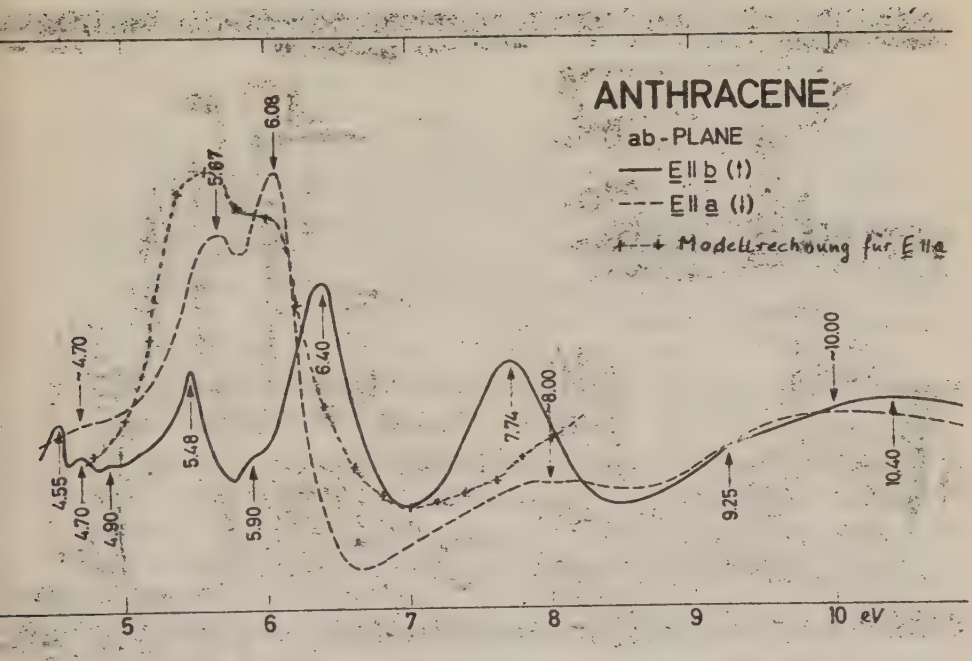


Fig.28: Reflektivität eines Anthracen-Einkristalls bei senkrechtem Einfall des Lichts auf die natürliche a b -Ebene. Meßkurven aus (25), berechnete Kurve nach Modellrechnung mit Achsendispersion mit den Parametern der Fig.26.

Um die Struktur dieses Maximums zu verstehen, berechneten wir nach

$$R(\omega)=\left|\frac{1-\left(\varepsilon_x-\frac{\varepsilon_{xz}^2}{\varepsilon_z}\right)^{1/2}}{1+\left(\varepsilon_x-\frac{\varepsilon_{xz}^2}{\varepsilon_z}\right)^{1/2}}\right|^2, \quad \underline{\underline{\varepsilon}}(\omega)=\begin{pmatrix}\varepsilon_x & 0 & \varepsilon_{xz}\\ 0 & \varepsilon_y & 0\\ \varepsilon_{xz} & 0 & \varepsilon_z\end{pmatrix} \text{ nach Gl.(19)}$$

die Reflektivität für eben diesen Fall. Als Parameter wurden die Größen der Fig. 26 benutzt. Das Ergebnis ist in Fig. 28 eingetragen und zeigt qualitative Übereinstimmung mit den Messungen. Variation der Modellparameter ergab, daß das Maximum bei 5.67 eV von der $B_u(B_{1u})$ Anregung, das Maximum bei 6.08 eV von der $B_u(B_{2u})$ Anregung herrührt.

Dieses Ergebnis zeigt zugleich die Konsistenz unseres Modells, welches sowohl die EV-Messungen, als auch die optischen Messungen und deren feinere Strukturen wiedergibt.

4.2.4.2. Vergleich mit EV Messungen von Venghaus (27)

Venghaus untersuchte die EV Spektren von Anthracen-Einkristallen für die drei Richtungen $\underline{k} \parallel x_L$, $\parallel b$, $\parallel z_L$. Die Spektren zeigen qualitativ gute Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen. Quantitativ ergeben sich Abweichungen in der absoluten Lage der höherenergetischen Verlustmaxima bei 12 eV und 20 eV, unsere Werte liegen energetisch leicht tiefer. Venghaus mißt bei einer Primärenergie der Elektronen von E_o = 60 keV (30 keV in dieser Arbeit) und unter einem Streuwinkel $\vartheta = 10^{-3}$ rad ($1.2 \cdot 10^{-3}$ rad in dieser Arbeit). Die Winkelauflösung ist in beiden Arbeiten gleich. Damit wird die $\underline{k}$-Unschärfe $\Delta\beta$ kleiner als in unseren Experimenten: $\Delta\beta = +1.5^o$-2.5^o gegenüber $+4^o$-10^o in dieser Arbeit. In den EV Spektren von Venghaus erscheinen folglich die longitudinalen Verluste für $\underline{k}$ parallel der Hauptachsen in reinerer Form, in unseren Spektren wird über einen größeren Winkelbereich integriert. Dies ist wahrscheinlich die Erklärung für die Differenzen in der Angabe der Verlustenergien.

Venghaus betrachtet unter Vernachlässigung der Achsendispersion die drei Achsen x_L, z_L, b als frequenzunabhängige dielektrische Hauptachsen und berechnet aus den EV Spektren über Kramers-Kronig-Analyse drei komplexe, dielektrische Tensorkomponenten als Funktion der Frequenz. Unsere Messungen für verschiedene $\underline{k}$-Richtungen in der ac-Ebene ergaben, daß die Achsendispersion in Anthracen nicht zu vernachlässigen ist. Folglich können die dielektrischen Eigenschaften des Kristalls nicht durch einen ε-Tensor in Diagonalform mit nur drei Komponenten beschrieben werden, der Verlauf der von Venghaus bestimmten Komponenten als Funktion der Frequenz ist nur begrenzt für eine Interpretation der Kristalleigenschaften heranzuziehen.

Speziell für den Imaginärteil der z-Komponente des Tensors, $\varepsilon_{2z}(\omega)$, erhält Venghaus zwei starke Maxima bei 4.65 ± 0.1 eV und 15.0 ± 0.5 eV mit Schultern bei 8 eV, 10 eV und 17.5 eV. Die starken Maxima geben die transversalen Frequenzen der beiden $B_u(B_{2u})$ Anregungen an. Die Schultern dürfen allerdings nicht als zusätzliche schwache $B_u(B_{2u})$ Anregungen interpretiert werden. Sie entstehen vielmehr durch den Beitrag der $B_u(B_{1u})$ Anregungen, da die Übergangsmomente M+M' und L+L' nicht senkrecht aufeinander stehen, sondern einen Winkel von 15^o einschließen.

5. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die experimentelle und theoretische Untersuchung der Anisotropie der charakteristischen Energieverluste an Anthracen-Einkristallen. Sie erweist die experimentelle Methode der Energieverluste als nützliche und zu optischen Messungen komplementäre Möglichkeit, die dielektrischen Eigenschaften anisotroper Kristalle im Energiebereich von 2 bis 30 eV zu bestimmen.

Da Anthracen wegen seines hohen Dampfdruckes im Hochvakuum sublimiert, treten erhebliche experimentelle Schwierigkeiten auf. Präzise Messungen waren erst nach entscheidender Verbesserung der Meßappratur bezüglich der Nachweisempfindlichkeit und der Registriermethode möglich (Kap. 2.3).

Um die Anisotropie der Energieverluste prinzipiell zu verstehen, wird eine phänomenologische Theorie für den allgemeinen Fall eines optisch zweiachsigen Kristalls entwickelt (Kap. 4.1). Nach dieser Theorie werden mit Elektronen rein longitudinale Excitonen (Plasmonen) für Anregungsrichtungen parallel der dielektrischen Hauptachsen angeregt, für Anregungsrichtungen in allgemeiner Lage werden gemischt longitudinale und transversale Moden, die Coulomb-Excitonen, angeregt. Diese sind in ihrer Energie und Intensität abhängig von der Richtung ihres $\underline{k}$-Vektors. Die Einteilung der Anregungen in "anisotropes Plasmon" und "Anisotron" nach Bassani und Tosatti erweist sich als physikalisch nicht sinnvoll. Computerrechnungen zeigen verschiedene Modellfälle der Anisotropie auf.

Die Meßergebnisse an Anthracen werden im Modell des geordneten Gases nahezu vollständig interpretiert (Kap. 4.2). Dieses Modell erlaubt erstmalig die Indentifizierung der Molekül- und Kristallanregungen im gesamten Energiebereich von 3 bis $\approx$ 25 eV und deutet die experimentell gefundene Achsendis-

---

+) Bei unseren Experimenten erhält man Festkörperanregungen mit vergleichsweise zur Optik großen k-Vektoren: $k/k_{BZ} \simeq 20$ % mit k_{BZ} = Vektor der Brillouin-Zone.

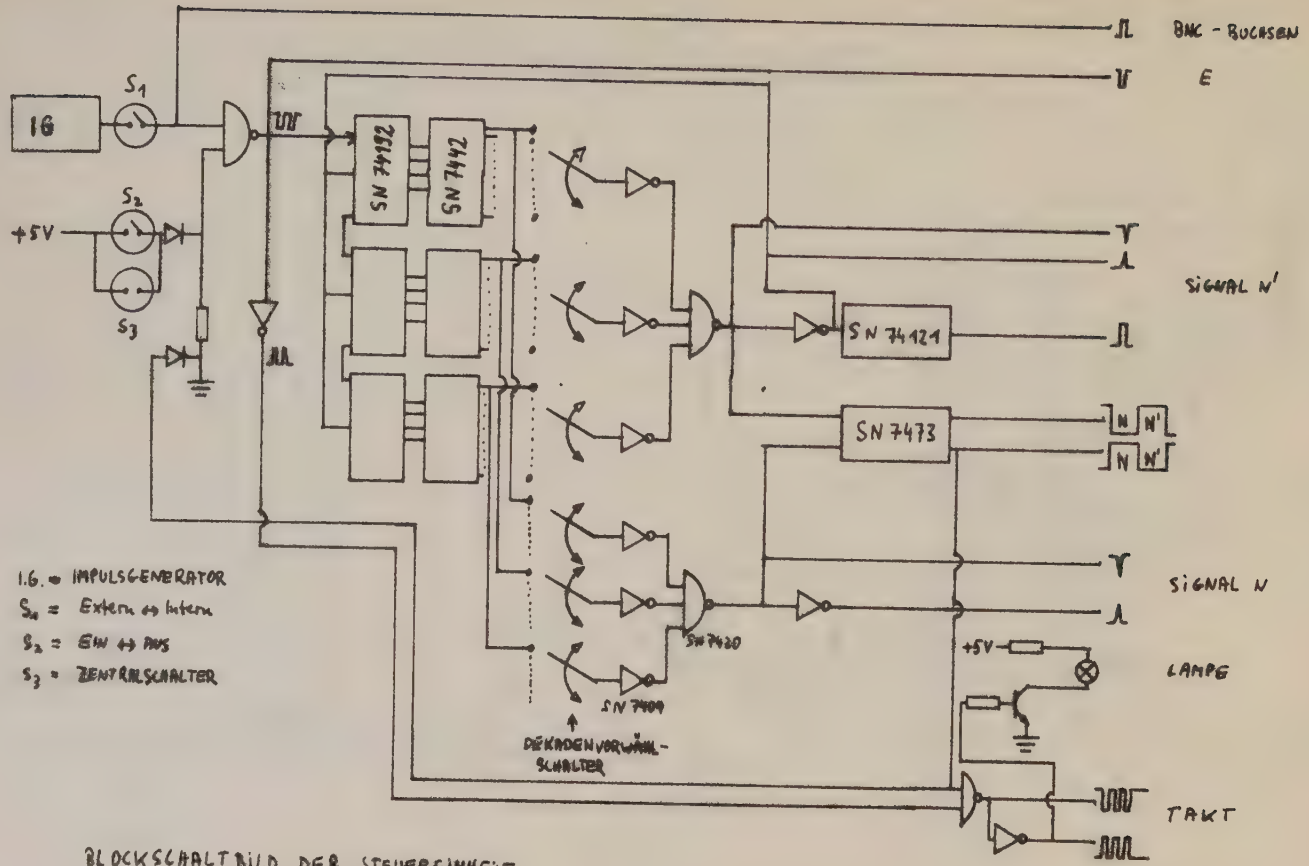
persion, d.h. die Abhängigkeit der Lage der dielektrischen Hauptachsen von der Frequenz. In Energieverlustmessungen wird hiermit zum ersten Mal eine Achsendispersion nachgewiesen.

Das Modell ist zusätzlich auf neueste optische Messungen an Anthracen-Einkristallen anwendbar, welche frühere Interpretationen der Anisotropie im Bereich 3 bis 6 eV als starke Davydovaufspaltung als nicht zutreffend erweisen. Diese neuen Ergebnisse wurden bisher durch eine recht schwierige, mikroskopische Theorie erklärt.

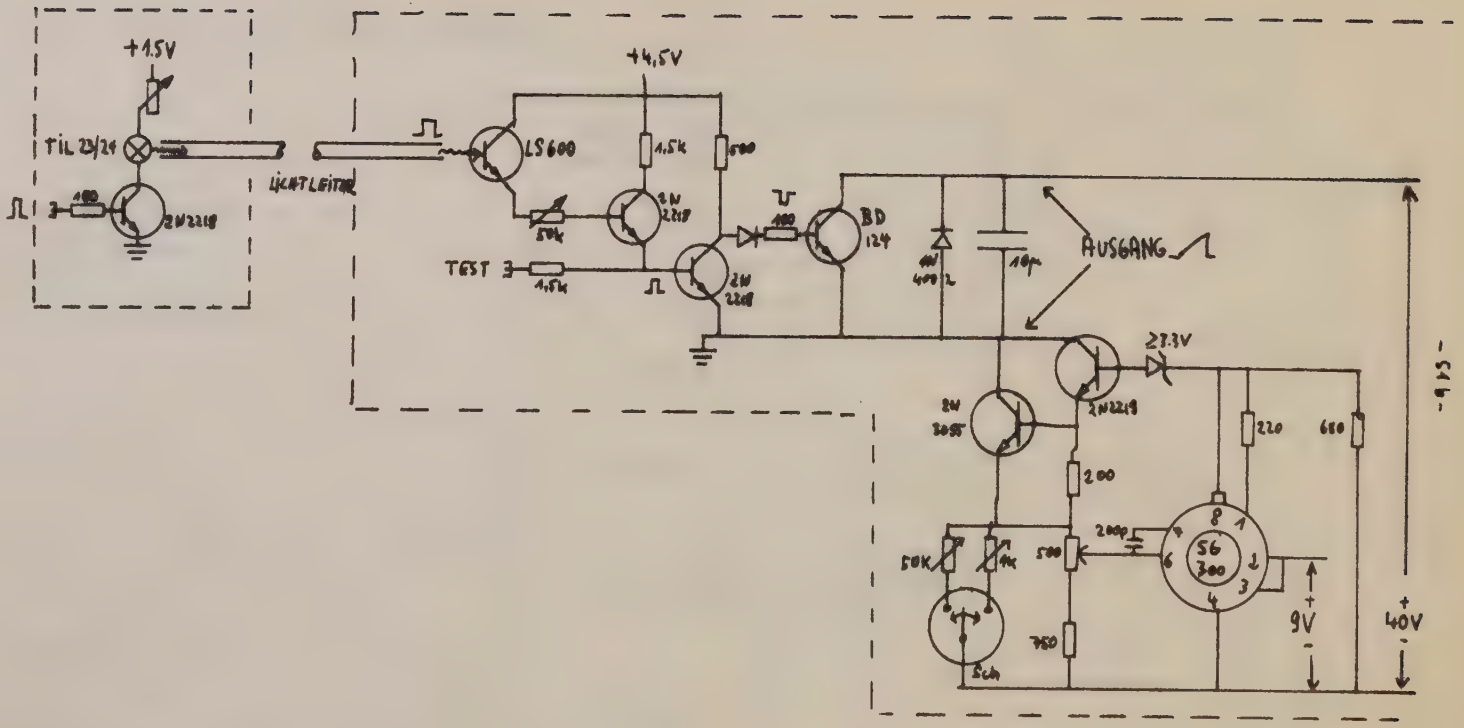
Es ist anzunehmen, daß dieses Modell nicht nur für Anthracen, sondern allgemein für Molekülkristalle ähnlicher Substanzen eine einfache Möglichkeit darstellt, die anisotropen dielektrischen Kristalleigenschaften zu beschreiben.

6. Anhang

6.1. Schaltpläne



BLOCKSCHALTBILD DER STEUEREINHEIT



SCHALTBILD DES ANSTEUERBAREN SÄGEZAHNGENERATORS

6.2. Rechenprogramme

Es werden berechnet:

- die Tensorkomponenten $\varepsilon_{ij}(\omega)$ nach Gl. (19),
- die Verlustfunktion nach Gl. (17), einmal ohne Achsendispersion mit einem Tensor in Diagonalform, einmal mit Achsendispersion mit einem Tensor nach Gl. (21,22),
- die Reflektivität für senkrechten Einfall auf die ab-Ebene mit E ∥ a.

Parameter sind: Anzahl (1), Eigenfrequenz (OMEGAO), Oszillatorstärke (F) und Dämpfung (GAMMA) der Oszillatoren pro Hauptachse, Plasmafrequenz (OMEGAP) und $\underline{k}$-Richtung. Eingegeben werden die Parameter in folgender Reihenfolge:

M = 1,2,3 für 1,2 oder 3-dimensionale Rechnung.
L = maximale Anzahl der Oszillatoren pro Hauptachse.
N = Anzahl der zu berechnenden $\underline{k}$-Richtungen.
EV = obere Frequenzgrenze der Rechnung in eV, ganzzahlig.
DELTA = Anzahl der Frequenzintervalle pro eV
OMEGAP = ω_p in eV.
OMEGAO (J,I), GAMMA(J,I), F(J,I) J = 1..M, I = 1..L
K(H,J) = Richtungscosinus der $\underline{k}$-Richtung, H=1..N.

Ausgedruckt werden die Parameter M bis OMEGAO, zusätzlich für jedes ω : Frequenz, RE(J) = Realteil von ε_j, IM(J) = Imaginärteil von ε_j, REFL = Reflektivität, K(H,J) und VERL=Verlustfunktion.

Gezeichnet werden die frequenzabhängigen Größen RE,IM, REFL und VERL. Der Maßstab der Zeichnungen ist in den Zeilen 'BEGIN'APLOT(.....); festgelegt.

Im Programm mit Achsendispersion (im 2-dimensionalen) ist M=3, J=1,2,3 steht für Oszillatoren parallel L+L', M+M', N+N'. Hier werden zusätzlich die Größen REBETA, IMBETA (REBETA= $\sum k_i \mathrm{Re}(\varepsilon_{ij})k_j$, IMBETA = $\sum k_i \mathrm{Im}(\varepsilon_{ij})k_j$) zur Analyse der Hauptachsenlage als Funktion der Frequenz ausgedruckt.

ALGOL Programm zur Berechnung der Verlustfunktion
und der Reflektivität als Funktion der Frequenz
nach Gl.(17,19) ohne Achsendispersion.

```
ANFANG PROTOKOLL
000010  'BEGIN''COMMENT' DK UND VERLUSTFKT FUER 4 PSZ IN 2  RICHT FLER  5 K WE  .,
000020  'REAL'VERL,OMEGAP,C,D,
000030        REA,IMA,REAC,IMAC,REC,IMC,REKL,IMKL,REST,IMST,REFL.,
000040  'INTEGER'M,L,N,EV,DELTA,J,I,K,ER.,
000050  READ(M,L,N,EV,DELTA,OMEGAP).,
000060  PRINT(M,L,N,EV,DELTA,OMEGAP).,
000070  'BEGIN'  EV.=DELTA*EV.,
000080  'BEGIN'
000090  'ARRAY'E,     OMEGA0,GAMMA(/1..M,1..L/),              K(/1..M,1..N/),
000100  BILDFLD..EV],
000110  BILDFELD..EV,1..M],BILDIMFD..EV,1..M],BILDVERL[0..EV,1..N],BLATT[0..145,0..57].,

000120
   bis      A-G-C Plot,Bibliotheksprogramm
002450

002460  'REAL''PROCEDURE'SUMMEN(S',FAKT,ZAEH,NEN1,NEN2).,
002470  'VALUE'N.,'INTEGER'N.,'ARRAY'FAKT,ZAEH,NEN1,NEN2.,
002480  'BEGIN''INTEGER'I.,'REAL'S.,
002490  S.=0.,'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
002500  S.=S+FAKT(/J,I/)*ZAEH(/J,I/)/(NEN1(/J,T/)*NEN1(/J,T/)+NEN2(/J,T/)*NEN2(/J,I/)).,
002510  SUMMEN.=S.,'END'PROCED.,
002520  'BEGIN''FOR'J.=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
002530  'BEGIN''FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'L'DO'
002540  'BEGIN'READ(OMEGA0(/J,I/),GAMMA(/J,I/),E(/J,T/)).,
002550  PRINT      (OMEGA0(/J,I/),GAMMA(/J,I/),E(/J,T/)).,
002560  'END''EN''END'LESEN PARAMETER.,
002570  'BEGIN''FOR'J.=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
002580     'BEGIN''FOR'J.=1'STEP'1'UNTIL'M'DO' 'BEGIN'READ(K(/J,N/));'END'.,'END'.,
002590  'END'K LESEN.,
```

```
002600 !BEGIN!
002610 !FOR!FR,=0!STEP!1!UNTIL!EV!DO!
002620 !BEGIN!ARRAY!A,B[1:,M,1:,L],RE,IM[1:,M]  .,
002630 PRINT(FR/DELTA);WRITE('('FREQUENZ')');
002640 !FOR!J,=1!STEP!1!UNTIL!M!DO!
002650 !BEGIN!!FOR!I,=1!STEP!1!UNTIL!L!DO!
002660 !BEGIN!A(/J,I/),=OMEGAU(/J,I/)*OMEGAD(/J,I/)-(FR*FR/(DELTA*DELTA)).,
002670 B(/J,I/),=FR*GAMMA(/J,I/)/DELTA.,
002680 !END!OSZILLATOR SCHL.,
002690       RE(/J/),=  OMEGAP*OMEGAP*OMEGAP*SUMMEN(L,F,A,A,B).,
002700 IM(/J/),= OMEGAP*OMEGAP*OMEGAP*SUMMEN(L,F,B,A,B).,
002710 BILDRE[FR,J],=RE[J]+1.,
002720 BILDIM[FR,J],=IM[J].,
002730 PRINT(RE[J]+1,IM[J]).,'END'TENSORKOMP.,
002740 REA.=0.75*RE[1]+0.25*RE[2]+1.,
002750 IMA.=0.75*IM[1]+0.25*IM[2].,
002760 REAC.=0.433*RE[1]-0.433*RE[2].,
002770 IMAC.=0.433*IM[1]-0.433*IM[2].,
002780 REC.=0.25*RE[1]+0.75*RE[2]+1.,
002790 IMC.=0.25*IM[1]+0.75*IM[2].,
002800 REKL.=(REA*(REC!2+IMC!2)-REAC!2*REC+IMAC!2*REC-2*REAC*IMAC*IMC)/(REC!2+IMC!2).,
002810 IMKL.=(IMA*(REC!2+IMC!2)+IMC*REAC!2-IMC*IMAC!2-2*REAC*IMAC*REC)/(REC!2+IMC!2).,
002820 REST.=(REKL!2+IMKL!2)!0.25*COS(ARCTAN(IMKL/REKL)).,
002830 IMST.=(REKL!2+IMKL!2)!0.25*SIN(ARCTAN(IMKL/REKL)).,
002840 REFL.=((1-REST)!2+IMST!2)/((1+REST)!2+IMST!2).,
002850 BILDRL[FR],=REFL.,
002860 PRINT(REFL).,
002870 !BEGIN!
002880 !FOR!H,=1!STEP!1!UNTIL!N!DO!
002890 !BEGIN!  C.=0.;D.=1.,
002900 !FOR!J,=1!STEP!1!UNTIL!M!DO!
002910 !BEGIN! C.=C+K(/J,H/)*K(/J,H/)*IM(/J/).,
002920        D.=D+K(/J,H/)*K(/J,H/)*RE(/J/).,
002930 !END!.,
002940 VERL.= C/(C*C+D*D).,
002950 BILDVERL[FR,H],=VERL  .,
002960 !IF!H!EQUAL!2!THEN!
002970 !BEGIN!PRINT(K[1,H],K[2,H],VERL).,'END'
002980 !ELSE!PRINT(K[1,H],K[2,H],K[3,H],VERL).,
```

```
002990  'END'H SCHLEIFE.,'END',,'END'FR.,'END',,
003000  PAGE.,
003010  'BEGIN'APLOT(BLATT,0,  6     ,EV,   =3   ,145,57).,
003020  'FOR'J.=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
003030  'BEGIN'FOR'FR.=0'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
003040      'BEGIN'GPLOT(BLATT,0,J,FR,BILDREC[FR,JJ]).,'END',,'END',,
003050  CPLOT(6,BLATT).,'END',,
003060  PAGE.,
003070  'BEGIN'APLOT(BLATT,0,  6    ,EV,   0    ,145,57).,
003080  'FOR'J.=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
003090  'BEGIN'FOR'FR.=0'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
003100      'BEGIN'GPLOT(BLATT,0,J,FR,BILDIMC[FR,JJ]).,'END',,'END',,
003110  CPLOT(6,BLATT).,  'END',,
003120  PAGE.,
003130  'BEGIN'APLOT(BLATT,0,  1    ,EV,  0     ,145,57).,
003140  'FOR'FR.=0'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
003150  'BEGIN'GPLOT(BLATT,0,8,FR,BILDRL[FR]).,
003160  'END'.,CPLOT(6,BLATT).,'END',,
003170  'BEGIN'FOR'H.=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
003180  'BEGIN'APLOT(BLATT,0,   6   ,EV, 0      ,145,57).,
003190  'BEGIN'FOR'FR.=0'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
003200  'BEGIN'GPLOT(BLATT,0,H,FR,BILDVERL[FR,H]).,   'END',,  'END',,
003210  PAGE.,CPLOT(6,BLATT).,'END',,'END',,
003220  'FOR'H.=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
003230  'BEGIN'APLOT(BLATT,0,  1    ,EV, 0      ,145,57).,
003240  'BEGIN'FOR'FR.=0'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
003250  'BEGIN'GPLOT(BLATT,0,H,FR,BILDVERL[FR,H]).,   'END',,'END',,
003260  PAGE.,CPLOT(6,BLATT).,'END',,'END',,
003270  'END',,'END',,'END',,
```

ENDE PROTOKOLL

ALGOL Programm zur Berechnung der Verlustfunktion
und der Reflektivität als Funktion der Frequenz
nach Gl.(17,19,21) mit Achsendispersion.

```
ANFANG PROTOKOLL
000010  'BEGIN''COMMENT' DK UND VERLUSTFKT FUER 4 MSZ IN 2  RICHT FUER  5 K VE  .,
000020  'REAL'VERL,OMEGAP,REBETA,IMBETA,REAL1,REAL2,REAL3,IMAL1,IMAL2,IMAL3,
000030  REA,IMA,REAC,IMAC,REC,IMC,REKL,IMKL,REST,IMST,REFL,REACH,IMACH,RERICH,IMRICH,.
000040  'INTEGER'M,L,N,EV,DELTA,J,I,H,FR.,
000050  READ(M,L,N,EV,DELTA,OMEGAP).,
000060  PRINT(M,L,N,EV,DELTA,OMEGAP).,
000070  'BEGIN'  EV.=DELTA*EV.,
000080  'BEGIN'
000090  'ARRAY'F,    OMEGAO,GAMMA(/1..M,1..L/),   KX,KZ[1..N],
000100  BILDRL[0..EV],
000110  BILDRE[0..EV,1..M],BILDIM[0..EV,1..M],BILDVERL[0..EV,1..N],BLATT[0..145,0..57],.
            'PROCEDURE' APLOT(BLATT,XO,YO,XE,YE,V,W).,
            'VALUE' XO,YO,XE,YE,V,W.,  'INTEGER' V,W.,
            'ARRAY' BLATT.,  'REAL' XO,YO,XE,YE.,
                                        'COMMENT'
000120
```

bis A-G-C Plot,Bibliotheksprogramm

002450

```
002460  'REAL''PROCEDURE'SUMMEN(N,FAKT,ZAEH,NEN1,NEN2).,
002470  'VALUE'N.,'INTEGER'N.,'ARRAY'FAKT,ZAEH,NEN1,NEN2.,
002480  'BEGIN''INTEGER'I.,'REAL'S.,
002490  S.=0.,'FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
002500  S.=S+FAKT(/J,I/)*ZAEH(/J,I/)/(NEN1(/J,I/)*NEN1(/J,I/)+NEN2(/J,I/)*NEN2(/J,I/)).,
002510  SUMMEN.=S.,'END'PROCED.,
002520  'BEGIN''FOR'J.=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
002530  'BEGIN''FOR'I.=1'STEP'1'UNTIL'L'DO'
002540  'BEGIN'READ(OMEGAO(/J,I/),GAMMA(/J,I/),F(/J,I/)).,
002550  PRINT      (OMEGAO(/J,I/),GAMMA(/J,I/),F(/J,I/)).,
002560  'END''END''END'LESEN PARAMETER.,
002570  'BEGIN''FOR'H.=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
002580  'BEGIN'READ(KX[H],KZ[H]).,'END'.,
002590  'END'K LESEN.,
```

```
002600  'BEGIN'
002610  'FOR'FR,=Q'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
002620  'BEGIN''ARRAY'A,B[1:,M,1:,LJ,RE,IM[1:,MJ  .,
002630  PRINT(FR/DELTA);WRITE('('FREQUENZ')');
002640  'FOR'J,=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
002650  'BEGIN''FOR'I,=1'STEP'1'UNTIL'L'DO'
002660  'BEGIN'A(/J,I/),=OMEGAQ(/J,I/)*OMEGAQ(/J,I/)-(FR*FR/(DELTA*DELTA)),,
002670  B(/J,I/),=FR*GAMMA(/J,I/)/DELTA,,
002680  'END'OSZILLATOR SCHL,,
002690        RE(/J/),=  OMEGAP*OMEGAP*SUMMEN(L,F,A,A,B),,
002700  IM(/J/),= OMEGAP*OMEGAP*SUMMEN(L,F,B,A,B),,
002710  BILDRE[FR,J],=RE[J]+1,,
002720  BILDIM[FR,J],=IM[J],,
002730  PRINT(RE[J]+1,IM[J]),,'END'TENSORKOMP,,
002740  REAL1,=RE[3]*0,9964!2+RE[2]*0,9696!2,,
002750  IMAL1,=IM[3]*0,9964!2+IM[2]*0,9696!2,,
002760  REAL2,=RE[2]*0,2447*0,9696-RE[3]*0,0814*0,9964,,
002770  IMAL2,=IM[2]*0,2447*0,9696-IM[3]*0,0814*0,9964,,
002780  REAL3,=RE[2]*0,2447!2+RE[3]*0,0814!2+RE[1],,
002790  IMAL3,=IM[2]*0,2447!2+IM[3]*0,0814!2+IM[1],,
002800  REA,=0,75*REAL1-0,866*REAL2+0,25*REAL3+1,,
002810  IMA,=0,75*IMAL1-0,866*IMAL2+0,25*IMAL3,,
002820  REAC,=0,433*REAL1+0,5*REAL2-0,433*REAL3,,
002830  IMAC,=0,433*IMAL1+0,5*IMAL2-0,433*IMAL3,,
002840  REC,=0,25*REAL1+0,866*REAL2+0,75*REAL3+1,,
002850  IMC,=0,25*IMAL1+0,866*IMAL2+0,75*IMAL3,,
002860  REKL,=(REA*(REC!2+IMC!2)-REAC!2*REC+IMAC!2*REC-2*REAC*IMAC*IMC)/(REC!2+IMC!2),,
002870  IMKL,=(IMA*(REC!2+IMC!2)+IMC*REAC!2-IMC*IMAC!2-2*REAC*IMAC*REC)/(REC!2+IMC!2),,
002880  REST,=(REKL!2+IMKL!2)!0,25*COS(ARCTAN(IMKL/REKL)),,
002890  IMST,=(REKL!2+IMKL!2)!0,25*SIN(ARCTAN(IMKL/REKL)),,
002900  REFL,=((1-REST)!2+IMST!2)/((1+REST)!2+IMST!2),,
002910  BILDRL[FR],=REFL,,
002920  PRINT(REFL),,
002930  'FOR'H,=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
002940  'BEGIN'
002950  REBETA,=REAL1*KX[H]*KX[H]+2*REAL2*KX[H]*KZ[H]+REAL3*KZ[H]*KZ[H]+1,,
002960  IMBETA,=IMAL1*KX[H]*KX[H]+2*IMAL2*KX[H]*KZ[H]+IMAL3*KZ[H]*KZ[H],,
002970  VERL,= IMBETA/(REBETA*REBETA+IMBETA*IMBETA),,
002980  BILDVERL[FR,H],=VERL,,
```

```
003000  'END'H SCHLEIFE.,'END'FR.,'END'.,
003010  PAGE.,
003020  'BEGIN'APLOT(BLATT,0,  10   ,EV,   -10  ,145,57).,
003030  'FOR'J.=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
003040  'BEGIN''FOR'FR.=0'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
003050      'BEGIN'GPLOT(BLATT,0,J,FR,BILDREL[FR,J]).,  'END'.,'END'.,
003060  CPLOT(6,BLATT).,'END'.,
003070  PAGE.,
003080  'BEGIN'APLOT(BLATT,0,  10   ,EV,  0     ,145,57).,
003090  'FOR'J.=1'STEP'1'UNTIL'M'DO'
003100  'BEGIN''FOR'FR.=0'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
003110      'BEGIN'GPLOT(BLATT,0,J,FR,BILDIM[FR,J]).,  'END'.,'END'.,
003120  CPLOT(6,BLATT).,   'END'.,
003130  PAGE.,
003140  'BEGIN'APLOT(BLATT,0,  1    ,EV,  0     ,145,57).,
003150  'FOR'FR.=0'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
003160  'BEGIN'GPLOT(BLATT,0,8,FR,BILDRL[FR]).,
003170  'END'.,CPLOT(6,BLATT).,'END'.,
003180  'BEGIN''FOR'H.=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
003190  'BEGIN'APLOT(BLATT,0,  2.3  ,EV, 0      ,145,57).,
003200  'BEGIN''FOR'FR.=0'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
003210  'BEGIN'GPLOT(BLATT,0,H,FR,BILDVERL[FR,H]).,    'END'.,'END'.,
003220  PAGE.,CPLOT(6,BLATT).,'END'.,'END'.,
003230  PAGE.,
003240  'BEGIN''FOR'H.=1'STEP'1'UNTIL'N'DO'
003250  'BEGIN'APLOT(BLATT,0,  0.7  ,EV, 0      ,145,57).,
003260  'BEGIN''FOR'FR.=0'STEP'1'UNTIL'EV'DO'
003270  'BEGIN'GPLOT(BLATT,0,H,FR,BILDVERL[FR,H]).,    'END'.,'END'.,
003280  PAGE.,CPLOT(6,BLATT).,'END'.,'END'.,
003290  'END'.,'END'.,'END'.,
ENDE PROTOKOLL
```

6.3. Charaktertafeln

C_{2h}	E	C_2	i	σ_h	
A_g	1	1	1	1	
B_g	1	-1	1	-1	
A_u	1	1	-1	-1	z
B_u	1	-1	-1	1	x,y

C_i	E	i	
A_g	1	1	
A_u	1	-1	x,y,z

D_{2h}	E	$C_2(z)$	$C_2(y)$	$C_2(x)$	i	$\sigma(xy)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$	
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	
B_{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	z
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	y
B_{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	x

Vergleich der Charaktertafeln der zur Faktorgruppe isomorphen Punktgruppe C_{2h}, der Lagegruppe C_1 und der Molekülpunktgruppe D_{2h}. Die Koordinaten z,y,x in der Charaktertafel für D_{2h} entsprechen im Molekül den Haptträgheitsachsen M,L.N. Die Koordinaten x,y,z in der Charaktertafel für C_{2h} entsprechen im Kristall den Achsen a,c, und b.

7. Literaturverzeichnis

1 D.Bohm, D.Pines, Phys.Rev.82, 625 (1951)

2 H.Fröhlich, H.Pelzer, Phys.Rev.92, 609 (1953)

3 Übersichtsartikel:
H.Raether, Springer Tracts in Mod.Phys.38, 84 (1965)
J.Daniels, C.Festenberg, H.Raether, K.Zeppenfeld,
Springer Tracts in Mod.Phys.84, 77 (1970)
J.Geiger, Elektronen und Festkörper, Sammlung Vieweg
Bd.128, Braunschweig 1968

4 K.Zeppenfeld, Phys.Let.25A, 355 (1967), Z.Phys.211, 391 (68)

5 H.Ichikawa, Phys.Rev.109, 653 (1958)

6 I.O.Kulik, Sov.Phys.JETP 15, 380 (1962)

7 V.M.Agranovich, A.A.Rukhadze, J.Exp.Phys.(URRS) 35,
1171 (1958), Sov.Phys.JETP 35, 819 (1959)

8 J.Hubbard, Proc.Phys.Soc. A68, 976 (1955)

9 S.Kunstreich, Diplomarbeit, Univ.München (1968)

10 S.Kunstreich, A.Otto, Opt.Commun.1, 45 (1969)

11 siehe z.B. die Arbeiten:
D.P.Craig, P.C.Hobbins, J.Chem.Soc.539 (1955)
D.P.Craig, J.Chem.Soc.2202 (1955)
D.P.Craig, P.C.Hobbins, J.Chem.Soc.2309 (1955)
A.Bree, L.E.Lyons, J.Chem.Soc.2662 (1956)
L.E.Lyons, G.C.Morris, J.Chem.Soc.1551 (1959)
G.A.George, G.C.Morris, Molec.Cryst.3, 397 (1968)

12 A.Matsui, Y.Ishii, J.Phys.Soc.Japan.23, 581 (1967)

13 E.E.Koch, S.Kunstreich, A.Otto, Opt.Commun.2, 365 (1971)

14 F.Bassani, G.Pastori Parravincini,
Nuovo Cimento 50B, 95 (1967)

15 D.L.Greenaway, G.Harbeke, F.Bassani, E.Tosatti,
Phys.Rev.178, 1340 (1969)

16 E.Tosatti, Nuovo Cimento 63B, 54 (1969)

17 E.Tosatti, Disertation Scuola Norm.Sup., Pisa (1970)

18 E.Tosatti, F.Bassani, Nuovo Cimento 65B, 161 (1970)

19 J.Cazaux, Disertation, Fac.des Sc.Paris (1970)
Opt.Commun.2, 133 (1971)

20 K.Zeppenfeld, Opt.Commun.1, 119 (1969)
Z.f.Phys.243, 229 (1971)

21 J.Cazaux, Opt.Commun.3, 221 (1971)
Opt.Commun.3, 225 (1971)

22 R.Vilanove, C.R.Acad.Sc.Paris 271, 1101 (1970)
C.R.Acad.Sc.Paris 272, 1066 (1971)
Disertation Fac.des Sc.Paris 1971)
23 K.Zeppenfeld, Disertation Univ.Hamburg 1969
24 L.B.Clark, J.Chem.Phys.51, 5719 (1969)
L.B.Clark, J.Chem.Phys.53, 4092 (1970)
L.B.Clark, M.R.Philpott, J.Chem.Phys.54, 3790 (1970)
25 E.E.Koch, A.Otto, zur Veröffentlichung eingeschickt
26 M.R.Philpott, J.Chem.Phys.52, 1984 (1970)
J.Chem.Phys.52, 5942 (1970)
J.Chem.Phys.54, 111 (1971)
27 H.Venghaus, Z.f.Phys.239, 289 (1970)
28 G.Möllenstedt, Optik 5, 499 (1949)
29 W.Dietrich, Z.f.Phys.151, 519 (1958)
30 G.Möllenstedt, W.Dietrich, Optik 12, 246 (1955)
31 M.v.Ardenne, Tabellen z.angew.Physik, Dt.Verl.d.Wiss.
Berlin 1962, S.149
32 D.W,J.Cruickshank, Acta Cryst. 9, 915 (1956)
33 G.Klages, Einf.in die org. Chemie, De Gruyter 1965
34 G.N.Dachamandran, S.Rameseshan, Handb.d.Phys.15/1
Springer Verl. 1961
35 Landolt-Bornstein, Bd.2,Teil 2, S.152
36 V.M.Agranovich, V.L.Ginzburg, Spatial Dispersion in
Crystal Optics and the Theorie of Excitons,
Intersc.Monogr. Vol.28, London 1966
37 R.Pariser, J.Chem.Phys.24, 250 (1956)
38 N.N., J.Chem.Phys.23, 1997 (1969)
39 E.E.Koch, A.Otto, Opt.Commun.1, 47 (1969)
40 A.S.Davydov, Zkur.eskp.teor.Fiz.18,240 (1948)
41 D.Fox, S.Yatsiv, Phys.Rev.108, 938 (1957)
42 siehe H.Raether, Literaturstelle(3)
43 siehe (16),(18) und Daniels,Festenberg,Raether,
Zeppenfeld in (3)

Lebenslauf

Am 15. April 1943 wurde ich, Siebo Kunstreich, als Sohn des Dr. med. Walter Kunstreich und dessen Ehefrau Berta, geb. Münch, in Marburg/Lahn geboren. Ich besuchte dort von 1949 bis 1953 die Volksschule und anschließend das Gymnasium Philippinum. Ab 1954 war ich Schüler der Jacob-Grimm-Schule in Rotenburg/Fulda, wo ich 1962 die Reifeprüfung ablegte. Im Sommersemester 1962 begann ich das Studium der Physik an der Universität Marburg/Lahn. Hier legte ich nach dem Wintersemester 1963/64 die Vordiplomprüfung ab. Im Wintersemester 1964/65 und Sommersemester 1965 setzte ich das Studium an der Universität Poitiers (Frankreich) fort und legte dort das Diplôme d'Etudes Supérieures de Sciences Physiques mit einer Arbeit "Etude par Spectrographie Infrarouge des Complexes de l'Urée, de l'Acétamide, de la Thiourée et de la Thioacétamide avec les Nitrophénols" ab. Im Wintersemester 1965/66 setzte ich das Studium an der Universität München fort und bestand im Wintersemester 1968/69 die Diplom-Prüfung. Meine Diplomarbeit mit dem Titel "Charakteristische Energieverluste an dünnen, einkristallinen Anthracenschichten" entstand am Lehrstuhl Professor Dr. W. Rollwagen der Sektion Physik der Universität München. Danach begann ich am gleichen Lehrstuhl mit der vorliegenden Arbeit.

Herrn Professor W. Rollwagen danke ich, daß er mir die Durchführung dieser Arbeit an seinem Lehrstuhl ermöglichte und sie förderte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn A. Otto für seine stete Bereitschaft zu Diskussion und Rat. Sie trug neben dem angenehmen Arbeitsklima viel zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Herrn W. Steinmann sowie den Mitarbeitern der Arbeitsgruppe Otto und vielen Institutsmitgliedern danke ich für klärende Diskussionen und praktische Hilfe.

Herrn J. Brandmüller gilt mein Dank für die Bereitschaft, diese Arbeit als erster Berichterstatter zu übernehmen.

Dem Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften danke ich für die Zuteilung von Rechenzeit.